



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Übersetzung der
europäischen Patentschrift
⑯ EP 0 737 647 B 1
⑯ DE 696 04 438 T 2

⑯ Int. Cl. 7:
C 01 B 3/38
C 01 B 31/18
C 01 B 3/56

(6)

⑯ Deutsches Aktenzeichen: 696 04 438.2
⑯ Europäisches Aktenzeichen: 96 105 632.2
⑯ Europäischer Anmeldetag: 10. 4. 1996
⑯ Erstveröffentlichung durch das EPA: 16. 10. 1996
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 29. 9. 1999
⑯ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 18. 5. 2000

⑯ Unionspriorität:

419317 10. 04. 1995 US
624148 08. 04. 1996 US

⑯ Patentinhaber:

Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa., US

⑯ Vertreter:

Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München

⑯ Benannte Vertragstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

⑯ Erfinder:

Hufton, Jeffrey Raymond, Fogelsville, PA 18051, US; Sircar, Shivaji, Wescosville, PA 18106, US; Baade, William Frederick, Breinigsville, PA 18031, US; Abrardo, Joseph Michael, Schnecksville, PA 18078, US; Anand, Madhu, Allentown, PA 18102, US

⑯ Integriertes Verfahren zur Methandampfreformierung zur Herstellung von Kohlenmonoxid

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

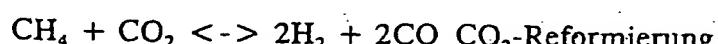
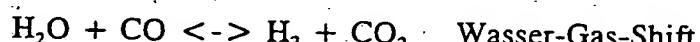
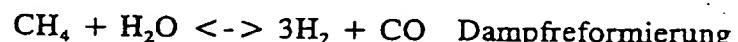
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von Kohlenmonoxid (CO) durch Reformieren von Methan und Dampf in der Anwesenheit eines reformierenden Katalysators, um ein Reformat-Produkt herzustellen, welches mit CO, Kohlendioxid und Wasserstoff angereichert ist. Kohlendioxid (CO₂) in dem angereicherten Reformat wird umgewandelt zu CO in einem integrierten, sorption-verbesserten Reaktionszyklus (SER = sorption enhanced reaction), welcher eine Serie von zyklischen Schritten anwendet, um die umgekehrte Wasser/Gas-Umsetzungsreaktion bzw. Shiftreaktion auszuführen, um CO₂ zu CO zu konvertieren, die Produktmischung der Umsetzungsreaktion teilweise zu separieren, um einen CO-angereicherten Strom zu erhalten, und die SER-Reaktoren für einen weiteren SER-Verfahrenszyklus vorzubereiten.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Kohlenmonoxid wird typischerweise hergestellt durch katalysiertes Reformieren einer Kohlenwasserstoffzuführung mit Dampf, und optional mit Kohlendioxid, bei hohen Temperaturen. Die Reaktion findet statt in einem Dampf-Methan-Reformer (SMR = steam methan reformer), welcher mit einem Katalysator gefüllte Rohre enthält, untergebracht in einem Ofen. Das Synthese-Gas, welches den Reformer verläßt, enthält Kohlenmonoxid (CO) zusammen mit Wasserstoff, Kohlendioxid (CO₂), Dampf und nicht umgewandeltes Methan gemäß den Gleichgewichten, welche in den folgenden Reaktionen gebildet werden:



29.12.00

Die oben genannten Reaktionen werden normalerweise ausgeführt bei hohen Temperaturen (800-1000°C) und hohen Drücken (5-30 Atmosphären), wobei die Reaktanten mit einem auf Nickel basierenden Katalysator kontaktiert werden. Diese Reaktionen werden thermodynamisch kontrolliert. Deshalb wird die Zusammensetzung des ausströmenden Reformats abhängen von vielen Variablen, einschließlich Druck, Temperatur, molarem Verhältnis von Dampf/Methan in der Reaktorzuführung und Kohlendioxid-Konzentration in der Reaktorzuführung. Eine typische SMR-Ausflußzusammensetzung (molare Anteile) besitzt 73 % H₂, 13 % CO, 8,5 % CO₂ und 5,5 % CH₄, wenn die SMR-Reaktion durchgeführt wird bei 850°C und 25 Atmosphären, wobei eine CO₂-freie Zuführungsmischung verwendet wird, die ein molares Wasser/Methan-Verhältnis von 3:1 enthält. Der SMR-Ausfluß wird einer Serie von Reaktions- und Separationsoperationen unterworfen, um ein hochreines H₂-Produkt (99,9+ Mol-%) oder ein hochreines CO-Produkt (99,5+ Mol-%) zu gewinnen.

Kohlenmonoxid, welches in kommerziellen SMR-Fabriken zur Verfügung steht, wird typischerweise dazu verwendet, Isocyanate und Polycarbonate durch Phosgenchemie herzustellen. Alternativ benötigen gewisse Verfahren zum Herstellen von Oxoalkoholen ein Synthesegas, welches ein Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 1:1 hat. Die Nebenprodukte Wasserstoff und Auslaßdampf, die während solcher SMR-Prozesse gebildet werden, können einen Wert als Brennstoff haben, werden aber nicht als Produkte benötigt.

Wie in der Industrie gut bekannt ist, wird ein Synthesegas, welches einen hohen CO-Anteil hat, hergestellt durch Einspritzen von CO₂ in das Reformer-Einsatzprodukt und durch das Reduzieren des Verhältnisses von Dampf zu Kohlenwasserstoff in dem SMR-Einsatzprodukt. Das SMR-Einsatzprodukt kann weiter mit CO₂ angereichert werden durch Recycling von CO₂, welches produziert und getrennt wird von dem Synthesegas oder von dem Ofen-Abgas wiedergewonnen wird oder durch das zusätzliche Einführen von CO₂ in das Einsatzprodukt von einer äußeren Quelle. SMR-Einsatzprodukte, die ein hohes CO₂ zu Methan Verhältnis und reduzierte Anteile von Dampf haben, hemmen die Wasser/Gas-Umsetzreaktion bei der Herstellung von zusätzlichem H₂ aus CO und wer-

den diese Reaktion umkehren, um zusätzliches CO aus H₂ unter extremen Reaktionsbedingungen zu produzieren. Einiges CO₂ reagiert auch mit Methan in dem SMR-Einsatzprodukt, um ein Synthesegas zu erhalten, welches ein niedriges H₂/CO-Verhältnis hat.

Die Menge an CO, die in konventionellen SMR-Verfahren produziert wird, wird begrenzt durch die Reaktions-Thermodynamik, wobei eine relativ niedrige Umsetzung zu CO (~ 10-15 %) einen signifikanten Trennungsaufwand erfordert, um das gewünschte CO-Produkt zu gewinnen. Eine Vielzahl von SMR-Verfahren zum Produzieren von Synthesegas sind aus dem Stand der Technik bekannt, welche eine Vielzahl von Trennungszyklen verwenden, um das gewünschte CO-Produkt aus dem SMR-Reformatausfluß zu gewinnen, welcher typischerweise eine Mischung enthält aus Wasserstoff, CO, CO₂ und Methan.

US-Patent 3,986,849 offenbart ein SMR-Verfahren zum Umwandeln von Wasser und einer Methan-Quelle, wie Erdgas, zu einem Wasserstoffprodukt, wie dargestellt in Fig. 1. Methan und Wasser werden eingeführt durch eine Leitung 1 in einen konventionellen SMR-Reaktor 2 und unter reformierenden Bedingungen reagiert, um einen H₂-angereicherten Reformatstrom 3 zu produzieren. Ein Strom 3 wird eingeführt in einen Kondensator 4, um bei einer mittleren Temperatur von 250°-350°C Dampf und abgekühlten Reformatstrom 6 zu erhalten. Das gekühlte Reformat wird dann zugeführt in den Wasser/Gas-Umsetzungsreaktor 7 (Hochtemperatur-Umsetzungsreaktor, alleine oder in Verbindung mit einem Niedrigtemperatur-Umsetzungsreaktor), um eine Portion des CO in dem Reformatstrom 6 zu Wasserstoff umzuwandeln, indem CO mit H₂O reagiert wird gemäß der Reaktion (CO + H₂O \leftrightarrow CO₂ + H₂).

Die oben erwähnte Umsetzungsreaktion spielt eine Schlüsselrolle in dem gesamten Verfahren, wenn Wasserstoff das gewünschte Produkt ist, weil die Umsetzungsreaktion die Konzentration und Menge des Wasserstoffs in der Reformatproduktmischung erhöht, bevor die Reformatproduktmischung getrennt wird, um im wesentlichen reinen Wasserstoff zu produzieren. Der Umsetzungsreaktorausfluß 8 wird weiter gekühlt auf nahezu

Raumtemperatur (25-50°C) durch indirekten Wärmeaustausch mit Kühlwasser im Kondenser 9, wobei ein erheblicher Anteil Wasser kondensiert und aus dem Reformat über Leitung 10 entfernt wird. Letztlich wird ein Strom 11, der den Kondenser verläßt, eingeführt in eine Wasserstoff-Druckwechsel-Adsorptionseinheit (H_2 -PSA = pressure swing adsorption), um einen im wesentlichen reinen Wasserstoff über Strom 14 und einen Abgasstrom 13, welcher als Brennstoff in dem Reformer verwendet werden kann, zu erhalten.

US-Patent 4,171,206 offenbart ein SMR-Verfahren zum Umwandeln von Wasser und einer Methan-Quelle, wie natürliches Gas bzw. Erdgas, um gleichzeitig ein hochreines Wasserstoffprodukt und ein hochreines CO_2 -Produkt zu erzielen, wie in Fig. 2 gezeigt ist. Methan und Wasser werden eingeführt durch eine Leitung 21 in einen konventionellen SMR-Reaktor 22 und reagiert unter reformierenden Bedingungen, um einen Reformstrom 23 zu erzeugen.

Ein Strom 23 wird eingeführt in den Kondensator 24, um einen gekühlten Reformstrom 26 bei einer mittleren Temperatur von 250-350°C und einen Kondensatstrom (nicht benannt) zu erhalten. Das gekühlte Reformat wird dann zugeführt in den Wasser/Gas-Umsetzreaktor 27, um eine Portion des CO im Reformstrom 26 zu Wasserstoff umzuwandeln. Der Ausfluß des Umsetzreaktors 28 wird weiter gekühlt auf nahe Raumtemperatur (25-50°C) durch indirekten Wärmeaustausch mit Kühlwasser im Kondensator 29, wobei ein erheblicher Anteil von Wasser kondensiert und von dem Reformat über eine Leitung 30 entfernt wird. Letztlich wird der Reformstrom 31, der den Kondensator 29 verläßt, eingeführt in eine CO_2 -Vakuumwechsel-Adsorptions (VSA = vacuum swing adsorption)-Einheit 32, wobei das Reformat getrennt wird, um einen im wesentlichen reinen CO_2 -Produktstrom 35 zur Verfügung zu stellen. Das Abgas aus der CO_2 -VSA-Einheit 32 wird eingeführt in eine H_2 -PSA-Einheit 38 über eine Leitung 34 und wird getrennt, um einen im wesentlichen reinen Wasserstoffstrom 37 und einen Abgasstrom 36, welcher als Brennstoff im Reformer 22 verwendet werden kann, zu erbringen. Die CO_2 -VSA-Einheit 32 und die H_2 -PSA-Einheit 36 werden integriert, um eine maximale Trennungseffizienz zu erzielen.

Ein konventioneller SMR-Prozess ist dargestellt in Fig. 3, wobei Wasser und eine Methan-Quelle über eine Leitung 41 in einen konventionellen SMR-Reaktor 42 eingeführt und unter reformierenden Bedingungen reagiert werden, um einen Reformatstrom 43 zu erzeugen. Strom 43 wird eingeführt in einen CO₂-Adsorber/Stripper 44, welcher ein physikalisch-chemisches Lösungsmittel enthält, welches CO₂ aus dem vorgekühlten SMR-Effluenten entfernt, um einen Strom 45, welcher im wesentlichen reines CO₂ enthält, und einen CO₂ abgereicherten Reformatstrom 46 zu liefern, welcher eingeführt wird in eine thermische Wechsel-Adsorptions-Einheit 74, um Wasser und verbleibendes CO₂ zu entfernen, welches der Adsorptionseinheit 47 über eine Leitung 48 entzogen wird. CO₂ und ein wasserabgereicherter Strom 49 werden eingeführt in eine Kryo-Kältebox 50, um einen im wesentlichen reinen Wasserstoffstrom 51, einen im wesentlichen reinen CO-Strom 53 und einen Abgasstrom 52, der CO und unreagiertes Methan enthält, welches als Brennmittel im Reformer 42 verwendet werden kann, zu erbringen.

Ein anderer konventioneller SMR-Prozess wird gezeigt in Fig. 4, wobei Wasser und eine Methan-Quelle durch eine Leitung 61 in einen konventionellen SMR-Reaktor 62 eingeführt und unter reformierenden Bedingungen reagiert werden, um einen Reformatstrom 63 zu erzeugen. Der Strom 63, wird eingeführt in einen CO₂-Absorber/Stripper 64, welcher ein physikalisch-chemisches Lösungsmittel enthält, welches CO₂ aus dem vorgekühlten SMR-Ausfluß entzieht, um einen CO₂ angereicherten Strom 65 zu liefern, der unter Druck gesetzt werden kann über einen Kompressor 66 und wieder eingeführt werden kann als CO₂-Zufuhr in den SMR-Reaktor 62 über eine Leitung 67. Der CO₂-abgereicherte Reformatstrom 68 tritt aus der TSA-Einheit 69 über eine Leitung 71 aus und wird eingeführt in eine Kryo-Kältebox 72, um einen im wesentlichen reinen Wasserstoffstrom 73, einen im wesentlichen reinen CO-Strom 75 und einen Abgasstrom 74, der CO und unreagiertes Methan enthält, welches als Brennmittel in Reformer 62 verwendet werden kann, zu liefern.

US-Patent 4,915,711 offenbart einen SMR-Prozess, wie gezeigt in Fig. 5. Eine Methan-Quelle und Wasser werden eingeführt über eine Leitung 81 in einen konventionellen SMR-Reaktor 82 und reagieren unter reformierenden Bedingungen, um einen Reformatstrom 83 zu erzeugen. Strom 83 wird eingeführt in einen CO₂-Absorber/Stripper 84, welcher ein physikalisch-chemisches Lösungsmittel enthält, welches CO₂ aus dem vorgekühlten SMR-Ausfluß entzieht, um einen CO₂ angereicherten Strom 85 zu liefern, der unter Druck gesetzt werden kann über einen Kompressor 86 und wieder eingeführt werden kann als CO₂-Zufuhr in den SMR-Reaktor 82 über eine Leitung 87. Der CO₂-abgereicherte Reformatstrom 88 tritt aus der TSA-Einheit 89 über eine Leitung 91 aus und wird eingeführt in eine Kryo-Kältebox 92, um einen im wesentlichen reinen Wasserstoffstrom 93, einen im wesentlichen reinen CO-Strom 95 und einen Abgasstrom 94, der CO und unreagiertes Methan enthält, welches als Brennmittel in Reformer 82 verwendet werden kann, zu liefern.

matstrom 83 zu erzeugen. Alternativ kann auch ein CO₂-Strom in den Reformer eingeführt werden, um die CO-Produktion zu steigern. Der Strom 83 wird eingeführt in den Kondensator 84, um einen Wasserkondensatstrom 85 und einen gekühlten Reformatstrom 86 bei einer mittleren Temperatur von 30-120°C zu erzeugen. Das gekühlte Reformat wird dann zugeführt in den CO-VSA 87, wobei das Reformat getrennt wird, um einen im wesentlichen reinen CO-Produktstrom 88 und einen Abgasstrom 89, welcher als Brennstoff im Reformer 82 verwendet werden kann, zu liefern.

Ein alternativer SMR-Prozess wird gezeigt in Fig. 6, wobei eine Quelle für Methan und Wasser eingeführt werden durch eine Leitung 91 in einen konventionellen SMR-Reaktor 92 und unter reformierenden Bedingungen reagieren, um einen Reformatstrom 93 zu erzeugen. Der Strom 93 wird eingeführt in den Kondensator 94, um einen Wasserkondensatstrom 95 und einen gekühlten Reformatstrom 96 bei einer mittleren Temperatur von 30-120°C zu liefern. Das gekühlte Reformat wird dann einem CO-VSA 97 zugeführt, wobei das Reformat getrennt wird, um einen im wesentlichen reinen CO₂-Produktstrom 98 zu liefern, und der Abgasstrom 99 wird weiter verarbeitet, indem CO-VSA-Abgas durch eine Leitung 99 geführt wird in eine konventionelle Polymer-Membrane 100, um einen Abgasstrom 101, welcher als Brennstoff in dem Reformer verwendet werden kann, und einen CO₂-angereicherten Strom 102, welcher durch einen Kompressor 103 komprimiert und in den SMR-Reaktor 92 über eine Leitung 104 als zusätzliches Einsatzprodukt eingeführt wird, zu liefern.

Ein anderes alternatives SMR-Verfahren zum Produzieren von im wesentlichen reinem CO und im wesentlichen reinem Wasserstoff wird gezeigt in Fig. 7. Eine Quelle für Methan sowie Wasser wird eingeführt durch eine Leitung 111 in einen konventionellen SMR-Reaktor 112 und reagiert unter reformierenden Bedingungen, um einen Reformatstrom 113 zu produzieren. Der Strom 113 wird eingeführt in einen Kondensator 114, um einen gekühlten Reformatstrom 116 zu erzeugen, welcher zugeführt wird in den Wasser/Gas-Umsetzreaktor 117, um eine Portion von CO und Wasser im Reformatstrom 116 zu Wasserstoff umzuwandeln. Das mit Wasserstoff angereicherte Reformat 127 wird durch einen Kondensator 128 geleitet, um Wasser zu entziehen, und der wasserentzogene

Strom 129 wird in eine H₂-PSA-Einheit 130 geleitet, um einen Abgasstrom 132, welcher als Brennstoff im Reformer 112 verwendet werden kann, und einen im wesentlichen reinen Wasserstoffstrom 131 zu liefern. Eine Portion des Reformats kann gezwungen werden, in eine Leitung 118 zu fließen durch das Öffnen eines Ventils 117a. Solch ein Reformat wird in den Kondenser 119 geleitet, um das Gas abzukühlen und Wasser zu entziehen, bevor es über Leitung 121 in den CO-VSA 122 überführt wird, wobei das Reformat getrennt wird, um einen im wesentlichen reinen CO-Strom 123 und einen CO-abgereicherten Strom 124 zu liefern, welcher optional komprimiert wird durch einen Kompressor oder ein Gebläse 125 und durch eine Leitung 126 geleitet wird, um kombiniert zu werden mit der Leitung 129 für den Durchfluss des H₂-PSA 130.

Der Fachmann für die Dampf/Methan-Reformierung sucht nach verbesserten Reformierungsverfahren, wobei die Umsetzung zu dem gewünschten CO-Produkt maximiert wird. Außerdem wäre ein Verfahren, welches die Reaktion von CO₂ und Wasserstoff, um CO und Wasser zu bilden (umgekehrte Wasser/Gas-Umsetzreaktion) vereinfacht, höchst wünschenswert. Unglücklicherweise sind im Stand der Technik keine SMR-Prozessintegrationen bekannt, um CO₂ und Wasserstoff, die in dem SMR-Reformatstrom vorhanden sind, zu CO und Wasser umzuwandeln. Die umgekehrte Wasser/Gas-Umsetzreaktion ist thermodynamisch unvorteilhaft bei Temperaturen unterhalb 800°C, und Temperaturen typischerweise überhalb von 1000°C werden benötigt, um eine moderate Umsetzung von CO₂ zu CO zu erhalten. Somit wurde die umgekehrte Wasser/Gas-Umsetzreaktion nicht erfolgreich in einen SMR-Prozess zum Herstellen von CO integriert.

Außerdem haben Verfahren nach dem Stand der Technik zum gleichzeitigen Betreiben der Reaktion und der Absorptionsschritte keinen kommerziellen Erfolg erzielt, weil die Produktflußraten nicht ausreichend konstant bleiben und die gewünschten Produkte in unakzeptabel niedrigen Konzentrationen in Bezug auf die ungewünschten Reaktionsprodukte, nicht reagiertes Einsatzprodukt und Spülflüssigkeiten vorliegen. Die Industrie sucht nach Wegen, den generellen SMR-Prozess zum Produzieren von CO zu verbessern durch Steigern der gesamten Prozessproduktivität oder durch Erhöhen der CO-molaren

Fraktion der Produktmischung, die dem anschließenden Separationseinheits-Zuflußstrom zugeführt wird.

US-A 1,740,139 offenbart ein Verfahren zum Herstellen von Kohlenmonoxid über die umgekehrte Wasser/Gas-Umsetzreaktion. Die Reaktion kann verbessert werden durch den Gebrauch eines Katalysators. Gemäß diesem Dokument wird eine Mischung aus Kohlendioxid und Wasserstoff durch Fermentation erhalten. Das Gleichgewicht der umgekehrten Wasser/Gas-Umsetzreaktion wird durch Kondensation des Wassers verändert.

Aus Chem. Eng. Sci. 49 (24B), Seiten 5845-5864, ist ein anderes, Gleichgewicht-kontrolliertes Verfahren bekannt, wobei mehrere Reaktoren beladen werden mit einer Mischung aus Katalysatoren und Adsorbenten. Eines der Produkte, die durch die Reaktion gebildet werden, wird adsorbiert auf dem Adsorbenten, wodurch das Gleichgewicht verschoben wird. Der Adsorptionsteil des Verfahrens wird ausgeführt als ein Druck-wechsel-Adsorptionsprozess. Das beschriebene Verfahren zeigt die Schritte Unter-Druck-Setzen des Reaktors, Ausführen der Reaktion, Adsorption, Produktfreigabe, Druckabbau des Reaktors und Spülen des Reaktors.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von Kohlenmonoxid (CO) durch Reformieren von Methan und Dampf in der Anwesenheit eines reformierenden Katalysators, um ein Reformat herzustellen, welches angereichert ist mit CO, Kohlendioxid (CO₂) und Wasserstoff. CO₂ in dem angereicherten Reformat wird umgesetzt zu CO in einem integrierten sorptionsverbesserten Reaktions-(SER = sorption enhanced reaction)-Zyklus, welcher eine Serie von zyklischen Schritten anwendet, die in einer Vielzahl von Reaktoren ausgeführt werden, um eine Umsetzreaktion zum Umwandeln von CO₂ zu CO, eine Trennung der Produktmischung der Umsetzreaktion, um einen CO-angereicherten Produktstrom zu bilden und die Vorbereitung der SER-Reaktoren für einen weiteren SER-Prozesszyklus zu bewirken.

29.12.99

9

Das beanspruchte Verfahren bewältigt Probleme, die mit dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zum Reformieren von Methan und Wasser zu Kohlenmonoxid zusammenhängen, die typischerweise darunter leiden, ein Reformat herzustellen, welches eine ungeregelte Menge an CO_2 enthält, die nicht umgewandelt wird zu dem gewünschten CO-Produkt und von dem Reformat durch einen kostspieligen Teilungszyklus getrennt werden muß. Außerdem überwindet das beanspruchte Verfahren Probleme in Verbindung mit den thermodynamischen Beschränkungen, die zusammenhängen mit der umgekehrten Wasser/Gas-Umsetzreaktion, wobei CO_2 und Wasserstoff zu CO und Wasser umgewandelt werden.

Die Erfindung der Anmelderin löst diese Probleme durch das Konvertieren von Kohlendioxid, welches in dem Reaktorreformat anwesend ist, zu zusätzlichem CO, bevor das gewünschte CO von dem Reaktorreformat getrennt wird, wodurch die Kosten, die mit dem Teilungszyklus zusammenhängen, wesentlich reduziert werden. Dieser technische Vorteil wird ermöglicht durch das Verwenden eines sorptionsverbesserten Reaktions-(SER)-Zyklus, welcher es erlaubt, die umgekehrte Wasser/Gas-Umsetzreaktion durchzuführen mit einer hohen Umsetzung von CO_2 zu CO bei einer moderaten Temperatur von 250-350°C und einem Druck von 5-30 Atmosphären.

Das Verfahren der Anmelderin integriert einen SER-Prozess in eine Serie von zyklischen Schritten, die ausgeführt werden in einer Vielzahl von Reaktoren, um CO_2 zu CO umzusetzen und die Produktmischung des Umsetzungsgases zu trennen in einen CO-angereicherten Strom. Jeder Reaktor enthält eine Beimischung eines Shift-Katalysators und eines Wasseradsorbenten, wobei Wasser selektiv aus der Reaktionszone entfernt wird durch physikalische Adsorption unter Umsetzungsreaktionsbedingungen, wodurch das Reaktionsgleichgewicht verschoben wird hin zur Bildung von gewünschtem CO. Das adsorbierte Wasser wird von dem Adsorbenten getrennt durch das Verwenden einer Serie von Spül- und Druckabbauschritten, welche ausgeführt werden gemäß einer vorbestimmten zeitlichen Sequenz. Somit stellt das SER-Verfahren der Anmelderin, welches integriert ist in das beanspruchte Verfahren, einen ganz neuen Zyklus dar zum gleichzeitigen Erhalten einer hohen Umsetzung von CO_2 zu CO zum Herstellen eines CO-

angereicherten Ausflußstroms, zum effizienten Desorbieren von Wasser von dem Adsorbenten und zum Vorbereiten jedes Reaktors für den nächsten Prozesszyklus.

Das beanspruchte Verfahren der Anmelderin, welches einen SER-Zyklus integriert, stellt eine einzigartige Möglichkeit dar, CO₂ und Wasserstoff zu reagieren, die in dem SMR-Ausfluß anwesend sind, um zusätzliches CO zu bilden, bevor irgendeiner der Trennungsschritte des Verfahrens durchgeführt wird. Die Größe der Trennungseinheit ist wesentlich reduziert, weil das CO-Produkt in hoher Konzentration vorliegt und ein erheblicher Anteil des CO₂, welches typischerweise während der Trennungsschritte von konventionellen SMR-Prozessen entzogen würde, zu dem gewünschten Produkt CO umgewandelt wurde.

Die generelle Ausführungsform des Verfahrens der Anmelderin zur Herstellung von CO sieht vor das Reagieren eines Einsatzproduktes, umfassend Methan und Wasser, in der Anwesenheit eines Dampf-Methan reformierenden Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 700°C bis 1000°C und einem Druck im Bereich von 2 bis 50 Atmosphären, um ein Reformat zu bilden, umfassend Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und unreagiertes Einsatzprodukt.

Der zweite Schritt der generellen Ausführungsform sieht vor das Entziehen von Wasser aus dem Reformat, um ein wasserentzogenes Reformat zu bilden, und Aufheizen des wasserentzogenen Reformats auf eine Temperatur im Bereich von 200 bis 500°C, um ein aufgeheiztes, wasserentzogenes Reformat zu bilden. Der dritte Schritt der generellen Ausführungsform umfaßt das Einführen des aufgeheizten, wasserentzogenen Reformats in eine Vielzahl von Reaktoren, die in einer vorbestimmten zeitlichen Sequenz betrieben werden gemäß den folgenden Schritten, die in einem Zyklus innerhalb jedes Reaktors ausgeführt werden:

- (1) Reagieren des aufgeheizten, wasserabgereicherten Reformats bei einem ersten Druck in einem ersten Reaktor, der eine Beimengung eines Wasseradsorbenten und einen Wasser-Gas-Shiftkatalysator enthält, unter Reaktionsbedingungen, die

ausreichen, um Kohlendioxid und Wasserstoff zu Kohlenmonoxid umzuwandeln und Wasser auf dem Adsorbenten zu adsorbieren. Ein CO-angereicherter Strom wird abgezogen.

- (2) Druckabbau des ersten Reaktors im Gegenstrom auf einen zweiten Druck durch Abziehen einer Mischung, die nichtreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser enthält.
- (3) Spülen des ersten Reaktors im Gegenstrom bei dem zweiten Druck mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit in Bezug auf den Adsorbenten, um Wasser vom Adsorbenten zu desorbieren, und Entziehen eines Gemisches, das nichtreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser enthält.
- (4) Spülen des ersten Reaktors im Gegenstrom bei dem zweiten Druck mit einer CO-angereicherten Spülflüssigkeit, die keinen Wasserstoff und kein Kohlendioxid enthält, um die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit zu desorbieren, und Entziehen einer Mischung, die die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, Kohlenmonoxid und Wasser enthält, und
- (5) Druckaufbau des ersten Reaktors im Gegenstrom vom zweiten Druck auf den ersten Druck mit der CO-angereicherten Spülflüssigkeit, bevor ein anderer Verfahrenszyklus in dem ersten Reaktor begonnen wird.

Zusätzliche Schritte können unter der allgemeinen Ausführungsform durchgeführt werden. Zum Beispiel kann der CO-angereicherte Strom von Schritt 1 getrennt werden, indem konventionelle Techniken verwendet werden, um einen Strom zu bilden, der CO enthält, und einen CO-abgereicherten Strom zu bilden. Dieser CO-abgereicherte Strom kann getrennt werden, um einen Wasserstoff-angereicherten Abgasstrom und einen Wasserstoff-abgereicherten, Kohlendioxid-angereicherten Recyclestrom zu bilden, wobei ein Teil des Recyclestroms an den Reformator zurückgeführt werden kann. Alternativ kann der erste Reaktor im Gegenstrom gespült werden bei dem ersten Druck mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit nachfolgend Schritt (1) und vor dem Ausführen von Schritt (2), wobei eine Mischung, umfassend unreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser, aus dem Reaktor abgezogen wird. Diese Mischung kann recycelt werden als Zuführung an die SER-Reaktoren. Schließlich kann eine zusätzliche Quelle

von Kohlendioxid in den aufgeheizten, wasserentzogenen Reformatstrom eingeführt werden, bevor die Schritte (1) bis (5) ausgeführt werden.

Eine alternative Ausführungsform des Verfahrens der Anmelderin zum Herstellen von CO und Wasserstoff sieht das Reagieren eines Einsatzprodukts, umfassend Methan und Wasser, bei Anwesenheit eines Dampf-Methan-reformierenden Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 700°C bis 1000°C und einem Druck im Bereich von 2 bis 50 Atmosphären vor, um ein Reformat zu bilden, umfassend Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und unreagiertes Einsatzprodukt.

Der zweite Schritt der alternativen Ausführungsform sieht das Kühlen des Reformats auf eine Temperatur im Bereich von 200°C bis 500°C, um ein abgekühltes Reformat zu bilden, und Aufteilen des gekühlten Reformats in einen ersten Strom und einen zweiten Strom vor. Der dritte Schritt sieht das Kontaktieren des ersten Stroms mit einem Wasser-Gas-Shiftkatalysator unter Reaktionsbedingungen, die ausreichen, um einen Wasserstoff-angereicherten ersten Strom zu bilden, Kühlen des Wasserstoff-angereicherten ersten Stroms, um einen gekühlten Wasserstoff-angereicherten ersten Strom zu bilden, und Trennen des gekühlten Wasserstoff-angereicherten ersten Stroms vor, um einen Wasserstoffproduktstrom und einen Wasserstoff-abgereicherten Strom zu bilden.

Der vierte Schritt der alternativen Ausführungsform sieht das Abziehen von Wasser aus dem zweiten Strom, um einen wasserabgereicherten zweiten Strom zu bilden, und Aufheizen des wasserabgereicherten zweiten Stroms auf eine Temperatur im Bereich von 200° bis 500°C vor, um einen aufgeheizten wasserabgereicherten zweiten Strom zu bilden. Der fünfte Schritt der alternativen Ausführungsform umfaßt das Einführen des aufgeheizten wasserabgereicherten Reformats in eine Mehrzahl von Reaktoren, die in einer vorbestimmten zeitlichen Sequenz betrieben werden gemäß den folgenden Schritten, die in einem Zyklus innerhalb jedes Reaktors ausgeführt werden:

- (1) Reagieren des aufgeheizten, wasserabgereicherten zweiten Stroms bei einem ersten Druck in einem ersten Reaktor, der eine Mischung eines Wasseradsorbenten

und einen Wasser-Gas-Shiftkatalysator enthält, unter Reaktionsbedingungen, die ausreichen, um Kohlendioxid und Wasserstoff zu Kohlenmonoxid umzuwandeln und Wasser auf dem Adsorbenten zu adsorbieren, und Abziehen eines CO-angereicherten Stroms;

- (2) Druckabbau des ersten Reaktors im Gegenstrom auf einen zweiten Druck durch Entziehen einer Mischung, die nichtreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser enthält;
- (3) Spülen des ersten Reaktors im Gegenstrom bei dem zweiten Druck mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit in Bezug auf den Adsorbenten, um Wasser vom Adsorbenten zu desorbieren, und Entziehen eines Gemisches, das nichtreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser enthält;
- (4) Spülen des ersten Reaktors im Gegenstrom bei dem zweiten Druck mit einer CO-angereicherten Spülflüssigkeit, die keinen Wasserstoff und kein Kohlendioxid enthält, um die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit zu desorbieren, und Entziehen einer Mischung, die die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, Kohlenmonoxid und Wasser enthält; und
- (5) Druckaufbau des ersten Reaktors im Gegenstrom vom zweiten Druck auf den ersten Druck mit der CO-angereicherten Spülflüssigkeit, bevor ein anderer Verfahrenszyklus innerhalb des ersten Reaktors begonnen wird.

Der sechste und letzte Schritt des Verfahrens der alternativen Ausführungsform sieht das Trennen des CO-angereicherten Stroms von Schritt (1), um einen Strom, der CO enthält, und einen CO-abgereicherten Strom zu bilden, Komprimierung des CO-abgereicherten Stroms und Kombination des komprimierten, CO-abgereicherten Stroms mit dem gekühlten Wasserstoff-angereicherten ersten Strom von Schritt c vor dem Trennen des gekühlten, Wasserstoff-angereicherten ersten Stroms vor, um einen Wasserstoffproduktstrom und einen Wasserstoff-abgereicherten Strom zu bilden.

Zusätzliche Schritte können durchgeführt werden unter der alternativen Ausführungsform: Zum Beispiel kann der erste Reaktor im Gegenfluß gespült werden bei dem ersten Druck mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit, folgend Schritt (1) und vor

dem Durchführen von Schritt (2), wobei eine Mischung, umfassend unreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser, aus dem Reaktor abgezogen wird.

Geeignete Katalysatoren zum Betreiben der Dampf-Methan-reformierenden Reaktion gemäß der generellen und alternativen Ausführungsformen beinhalten konventionelle Dampf-Methan-reformierende und vorreformierende Katalysatoren, wie Nickel-Aluminium-, Nickel-Magnesium-Aluminium- und Edelmetall-Katalysatoren.

Wie beschrieben in den generellen und alternativen Ausführungsformen, sieht der SER-Zyklus das Betreiben der umgekehrten Wasser/Gas-Umsetzreaktion in einer Mehrzahl von Reaktoren vor, die eine Beimischung von Wasseradsorbenten und einen Wasser-Gas-Shiftkatalysator beinhalten. Die Beimengung des Adsorbenten und des Katalysators enthält typischerweise 5 % bis 95 % an Gewicht des Adsorbenten und 95 % bis 5 % an Gewicht des Katalysators. Geeignete Wasser-Adsorbenten beinhalten solche, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die Zeoliten, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid-Gel enthält. Geeignete Wasser-Gas-Shiftkatalysatoren beinhalten solche, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die Eisen-Chrom-Hochtemperatur-Shiftkatalysatoren, Kupfer/Zinkoxid-Niedertemperatur-Shiftkatalysatoren und Kupfer/Zinkoxid-Mitteltemperatur-Shiftkatalysatoren enthält.

Wie noch offensichtlicher wird, wenn die detaillierte Beschreibung der Erfindung gelesen wird, überwindet das Verfahren der Anmelderin Probleme, die in Verbindung stehen mit den Verfahren aus dem Stand der Technik durch das Verwenden einer neuen Serie von Reaktions-, Adsorptions- und Desorptionsschritten, um CO₂, welches in dem SMR-Reformat vorhanden sind, umzuwandeln in CO, und Trennen und Sammeln von CO in erheblich angereicherter Form unter relativ konstanten Durchflußraten bei dem Druck des Einsatzprodukts. Dieses Resultat wird zum Teil dadurch erhalten, dass die Anmelderin unerwartet Gebrauch von einem Reaktionsprodukt, CO oder einem CO-angereicherten Strom, um die SER-Reaktoren zu spülen und unter Druck zu setzen die Reaktoren auf den Reaktionsdruck vor dem Beginn eines anderen SER-Zyklus.

Während ein Fachmann erwarten würde, dass das Spülen und unter Druck setzen des SER-Reaktors mit einem Produkt der umgekehrten Wasser/Gas-Umsetzreaktion vor dem Beginn des Reaktionsschritts das Gleichgewicht konstant ungewünscht auf die Bildung von CO_2 und Wasserstoff hin schieben würde, hat die Anmelderin entdeckt, dass das Spülen der SER-Reaktoren mit Produktgas anstatt mit CO_2 oder Wasserstoffreaktanten oder alternativ Spülflüssigkeit ein hocheffizientes Verfahren zur Verfügung stellt, wobei ein CO-angereicherter Strom gesammelt werden kann bei dem Druck des Einsatzproduktes mit einer relativ konstanten Flussrate.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 zeigt einen Dampf-Methan-reformierenden (SMR = steam methane reforming) Prozess gemäß dem US-Patent 3,986,849, wobei das Reformat des SMR-Reaktors weiter reagiert wird und getrennt wird durch die Verwendung eines Hochtemperatur-Umsetz-(HTS = high temperature shift)-Reaktors und einer Wasserstoff-Druckwechsel-Adsorptions-(H_2 -PSA = pressure swing adsorption)-Einheit, um ein hochreines Wasserstoffprodukt zu liefern.

Fig. 2 zeigt einen SMR-Prozess gemäß dem US-Patent 4,171,206, wobei das Reformat des SMR-Reaktors weiter reagiert und getrennt wird durch die Verwendung eines HTS-Reaktors und einer Integration einer CO_2 -VSA-Einheit und einer H_2 -PSA-Einheit, um einen im wesentlichen reinen Strom von Kohlendioxid und einen im wesentlichen reinen Strom von Wasserstoff zu liefern.

Fig. 3 zeigt einen SMR-Prozess gemäß dem Stand der Technik, welcher einen CO_2 -Adsorber/Stripper verwendet um CO_2 von dem Reformatstrom zu entziehen, bevor der Reformatstrom in eine Temperaturwechsel-Adsorptions-(TSA = thermal swing adsorption)-Einheit eingeführt wird, um weiter Wasser und Kohlendioxid zu entziehen, vor der letzten Trennung in einer Cryo-Kältebox, um einen im wesentlichen reinen Wasserstoffstrom, einen im wesentlichen reinen CO-Strom und einen Abgasstrom, der Methan

und CO enthält, welches als Brennstoff in dem Reformer verwendet werden kann, zu erbringen.

Fig. 4 zeigt eine modifizierte Version des Prozesses gemäß Fig. 3, wobei ein CO₂-Adsorber/Stripper verwendet wird, um CO₂ von dem Reformatstrom zu entziehen, bevor der Strom in eine TSA-Einheit eingeführt wird, um weiter Wasser und CO₂ von dem Reformat zu entziehen. Ein Teil des CO₂, getrennt von dem Adsorber/Stripper, wird unter Druck gesetzt und in den SMR recycelt zur weiteren Umsetzung zu Wasserstoff und CO.

Fig. 5 zeigt einen SMR-Prozess aus dem Stand der Technik zum Herstellen von im wesentlichen reinen CO, wobei das SMR-Reformat kondensiert wird, um Wasser zu entziehen, bevor das Reformat in einem CO-VSA getrennt wird, um ein im wesentlichen reines CO-Produkt und einen Abgasstrom, welcher als Brennstoff in dem Reformer recycelt werden kann, zu liefern.

Fig. 6 zeigt eine modifizierte Version von Fig. 5, wobei der Abgasstrom, zurückgewonnen von dem CO-VSA, kontaktiert wird mit einer permeabel-selektiven polymeren Membran, um einen Abgasstrom, welcher als Brennstoff zu dem Reformer recycelt werden kann und einen CO₂-angereicherten Strom, welcher unter Druck gesetzt wird und wieder eingeführt wird in den SMR-Reaktor zur weiteren Umsetzung zu CO und Wasserstoff, zu liefern.

Fig. 7 zeigt einen SMR-Prozess gemäß dem Stand der Technik, wobei ein SMR-Reaktorreformat getrennt wird in einen ersten Strom, welcher eingeführt wird in einen HTS-Reaktor und einen zweiten Strom, welcher eingeführt wird in ein CO-VSA, um ein im wesentlichen reines CO-Produkt und einen CO-abgereicherten Strom, welcher kombiniert wird mit dem Ausfluß des HTS-Reaktors und getrennt wird in einer H₂-PSA-Einheit, um ein im wesentlichen reines Wasserstoffprodukt zu liefern, zu erbringen.

Fig. 8 zeigt eine allgemeine Ausführungsform des beanspruchten SMR-Prozesses zum Herstellen von CO, wobei Methan und Wasser reagiert werden in der Anwesenheit von einem Katalysator, um ein Reformatprodukt zu bilden, welches Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält. Das Verfahren integriert einen sorptionsverbesserten Reaktions-(SER)-Zyklus, um Kohlendioxid, das in dem SMR-Reaktor gebildet wird, zu zusätzlichem Kohlenmonoxid weiter umzuwandeln, und um Wasser von der Reaktionsmischung zu entziehen, um die gleichgewichtskontrollierte Reaktion weiter in Richtung der Bildung von CO zu verschieben. Der SER-Zyklus wendet eine Serie von zyklischen Schritten an, um eine Trennung der Produktmischung, die gebildet wird während dem SER-Zyklus, auszuführen und um die SER-Reaktoren für einen nachfolgenden Prozesszyklus vorzubereiten.

Fig. 9 zeigt eine alternative Ausführungsform für den beanspruchten SMR-Prozess zum Herstellen eines im wesentlichen reinen CO-Stromes und eines im wesentlichen reinen Wasserstoffstroms, wobei Methan und Wasser reagiert werden in der Anwesenheit eines Katalysators, um ein Reformatprodukt zu bilden, welches Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält. Das Verfahren integriert einen Hochtemperatur-Umsetzreaktor, um die Wasserstoffproduktion zu verbessern, und einen sorptionsverbesserten Reaktions-(SER)-Zyklus, um Kohlendioxid, das in dem SMR-Reaktor gebildet wird, weiter umzuwandeln zu zusätzlichem Kohlenmonoxid und um Wasser von der Reaktionsmischung zu entziehen, um die gleichgewichtskontrollierte Reaktion weiter in Richtung der Bildung von CO zu verschieben. Der SER-Zyklus wendet eine Serie von zyklischen Schritten an, um eine Trennung der Produktmischung, die gebildet wird während dem SER-Zyklus, durchzuführen und um die SER-Reaktoren für einen anschließenden Prozesszyklus vorzubereiten.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die Anmelderin wird nun in größerer Ausführlichkeit ihr Verfahren zum Herstellen von Kohlenmonoxid (CO) darlegen, welches eine Vielzahl von Vorzügen gegenüber Verfahren des Standes der Technik liefert. Genauer gesagt, wird eine größere Umsetzung von

Reformatoreinsatzprodukt zu CO-Produkt erzielt; ein konzentrierteres Reaktionsprodukt wird erhalten als durch die Verwendung eines konventionellen SMR-Prozesses erzielt werden könnte, welcher nicht den SER-Zyklus der Anmelderin verwendet, was ausführlicher dargelegt werden wird, und das beanspruchte Verfahren kann betrieben werden bei weniger strengen Bedingungen als Verfahren des Standes der Technik, weil eine hohe Umsetzung von CO₂ und Wasserstoff erhalten wird durch das Entziehen eines Reaktionsprodukts und nicht durch Erhöhen der Reaktortemperatur.

Die allgemeine Ausführungsform des Verfahrens der Anmelderin wird beschrieben in Fig. 8, welche ein Flußdiagramm des Verfahrens zeigt, welches einen Dampf-Methan-Reformer 204, einen Kondenser 206, einen Trockner 208, einen Zuführerhitzer 212, SER-Reaktoren 301 und 302, eine Vielzahl von Kontrollventilen, Verteiler A bis E, Pumpen 331 und 360, Abscheider 317 und 335 und Druckausgleichsbehälter 210 und 333 darstellt. Bezugnehmend auf Fig. 8 wird ein Kohlenwasserstoffeinsatzprodukt, z.B. Methan oder natürliches Gas bzw. Erdgas, in einem Behälter (nicht gezeigt) entschwefelt, indem ein Adsorbent verwendet wird, wie in der Technik gut bekannt ist. Das entschwefelte Kohlenwasserstoffeinsatzprodukt wird gemischt mit Dampf, um ein gemischtes Reformereinsatzprodukt zu bilden, welches dargestellt wird durch den Strom 203. Das Einsatzprodukt 203 wird vorgeheizt in einem Vorerhitzer (nicht gezeigt) und eingeführt in den SMR-Reformer 204. Solche Reformer sind in der Technik gut bekannt und werden beheizt durch Befeuerung mit einer Mischung aus Brennstoff und Luft (nicht gezeigt). Der Reformer arbeitet typischerweise bei Temperaturen von 800°C bis 1000°C und unter Drücken von 5 bis 30 Atmosphären und produziert ein Reformat, bestehend aus ungefähr 73 % Wasserstoff, 13 % CO, 9 % CO₂ und 5 % Methan auf Trocken-Basis. Das Reformat wird durch eine Leitung 205 zu einem Kondenser 206 geschickt, wo die Gastemperatur reduziert wird und ein Teil des Wassers in dem Gas durch Kondensation entzogen wird. Das Gas wandert zu einem Trockner 208 über eine Leitung 207, wo der Ausfluß getrocknet wird über einem Bett aus Wasseradsorbenten. Diese Trocknereinheiten sind in der Industrie gut bekannt und können betrieben werden in einem Temperatur- bzw. Thermischen- oder Druckwechselmodus. Das trockene Gas wird transferiert durch eine Leitung 209 in einen Druckausgleichsbehälter 210 (optional),

wobei Fluid transferiert wird durch Leitung 211 in einen Erhitzer 212, um einen aufgeheizten, wasserentzogenen Reformatstrom zu bilden, welcher in den Verteiler A geleitet wird. Der verbleibende Teil von Fig. 8 stellt den SER-Prozess dar, wobei das aufgeheizte, wasserentzogene Reformat einer Umsetzreaktion in einer Mehrzahl von Reaktoren unterworfen werden soll, die in einem Zyklus betrieben werden, um CO_2 und Wasserstoff in dem Reformat über die umgekehrte Wasser/Gas-Umsetzreaktion zu CO und Wasser umzuwandeln und um ein CO-angereichertes Produkt zu gewinnen.

Der Verteiler A ist in Flußverbindung mit den verzweigten Einlassleitungen 311 und 321, welche verbunden sind mit den Einlassenden der Reaktoren 301 und 302. Die Leitungen 311 und 321 sind jeweils ausgerüstet mit Ventilen 311a und 321a. Öffnen des geeigneten Ventils erlaubt es dem unter Druck gesetzten, aufgeheizten, wasserentzogenen Reformat, durch den Verteiler A in den ausgewählten Reaktor zu fließen, der zu Beginn durchströmt wurde. Somit kann durch Öffnen von Ventil 311a, während Ventil 321a geschlossen ist, das Reformat gezwungen werden, von dem Verteiler A durch die Leitung 311 in den Reaktor 301 zu fließen.

Die Reaktoren 301 und 302 sind an ihren jeweiligen Auslassenden jeweils mit Leitungen 340 und 350 verbunden, von denen jede jeweils ausgerüstet ist mit Kontrollventilen 316a und 326a. Die Leitungen 340 und 350 sind operativ verbunden mit einem Verteiler E über Leitungen 316 und 326, durch die ein CO-angereicherter Strom, der den Reaktoren 301 und 302 entzogen wird, in einem Abscheider 317 gesammelt werden kann. Der Abscheider 317 kann aus irgendeinem konventionellen Abscheidungssystem, beinhaltend eine CO-VSA-Einheit oder ein konventionelles Destillationssystem, bestehen. Das hochreine CO-Produkt kann gesammelt werden über eine Leitung 318, und Reste/Abgase können gesammelt werden über eine Leitung 319 als Brennstoff oder zum Recyceln. Somit wird durch Öffnen des geeigneten Ventils 316a oder 326a die CO-angereicherte Mischung gezwungen, von dem korrespondierenden Reaktor durch Leitungen 340 und 316 oder Leitungen 350 und 326 in den Verteiler E zu fließen Durchfließen des Abscheiders 317.

Die Reaktoren 301 und 302 sind operativ verbunden mit Leitungen 311 und 321, von denen jede in Flußverbindung mit Leitungen 313 und 323 ist. Die Leitungen 313 und 323 werden jeweils mit Kontrollventilen 313a und 323a vorgesehen, wobei solche Leitungen in Flußverbindung mit dem Verteiler B sind. Der Verteiler B kann über Leitungen 313 und 323 durch das jeweilige Öffnen von Ventilen 313a oder 323a in Flußverbindung mit dem Reaktor 301 oder 302 gebracht werden. Der Verteiler B ist auch in Flußverbindung mit einer Pumpe 360, welche verbunden ist mit einer Leitung 362, die mit dem Strom 207 kombiniert werden kann.

Der Verteiler C ist in Flußverbindung mit den Reaktoren 301 und 302 über Leitungen 314 und 324, von denen jede jeweils ausgerüstet ist mit Ventilen 314a und 324a. Ein Regenerationsabfluß von den Reaktoren 301 und 302 kann geleitet werden durch die Leitungen 314 und 324 in den Verteiler C zur Auf trennung im Abscheider 335 in einen Strom 336, welcher ein wasserangereicherter Produktstrom ist, und einen Strom 334, umfassend eine schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, welche überführt werden kann in einen Aufbewahrungsbehälter 333 (optional) für einen späteren Gebrauch.

Der Verteiler D ist verbunden mit einer Pumpe 331, welche verschiedene Prozessfluide über Leitungen 330 und 332 erhält. Diese Prozessfluide fließen durch die Leitung 330 oder die Leitung 332 und werden unter Druck gesetzt über eine Pumpe 331. Die unter Druck gesetzten Fluide können durch den Verteiler D geleitet werden, welcher in Flußverbindung mit den Reaktoren 301 und 302 über jeweils Leitungen 315 und 325 ist. Die Leitungen 315 und 325 sind jede ausgerüstet mit Ventilen 315a und 325a, so dass der Fluß der Ströme vom Verteiler D in die Reaktoren 301 und 302 kontrolliert werden kann. Außerdem kann schwach adsorbierende Spülflüssigkeit zur Pumpe 331 über eine Leitung 332 überführt werden durch Öffnen des Ventils 332a oder durch Einführen schwach adsorbierender Spülflüssigkeit über eine Leitung 330.

Der Betrieb des SER-Zyklus der verschiedenen Ausführungsformen, dargestellt in Fig. 8, wird nun erklärt in Verbindung mit einem willkürlich ausgewählten Zyklus, der acht zeitliche Perioden von 10 Minuten pro Periode aufweist, wie dargelegt in Tabelle 1.

Obwohl nicht darauf beschränkt, verwendet der SER-Prozess, wie dargestellt in Fig. 8, die Reaktoren 301 und 302, welche betrieben werden in einem Zyklus gemäß einer vorbestimmten zeitlichen Sequenz. Andere Anordnungen, die eine geringere oder größere Anzahl von Reaktoren und damit zusammenhängende Gasverteiler und Umschaltventile verwenden, können verwendet werden unter optionaler Verwendung von unterbrochenem oder diskontinuierlichem Betrieb (Verwendung von Leerlauf) von Pumpen. Andere Anordnungen, die mehr als zwei Reaktoren verwenden, können eingesetzt werden durch geeignete Abfolge der individuellen Schritte oder Perioden des Prozesszyklus.

Gemäß der allgemeinen Ausführungsform von Fig. 8 durchläuft jeder der Reaktoren 301 und 302 vier Perioden des Reaktions/Adsorptionsschrittes, bezeichnet als Sorpreaktionsschritt, eine Periode mit dem Druckabbauschritt, eine Periode mit dem Spülen-I-Schritt, eine Periode mit dem Spülen-II-Schritt und eine Periode mit dem Druckaufbauschritt. Wie dargestellt in Tabelle 1 sind die Schritte, die in jedem der Reaktoren 301 und 302 zu Beginn durchgeführt werden, versetzt, um zu ermöglichen, dass wenigstens einer der beiden Reaktoren den Sorpreaktionsschritt zu jeder Zeit während des Prozesszyklusses durchführt. Der Betrieb der Erfindung, beschrieben in Fig. 8, beinhaltet prinzipiell die folgende Sequenz der Schritte: Durch das Anwenden der folgenden Schritte liegt der erste Druck in einem Bereich von 2 Atmosphären bis 50 Atmosphären und der zweite Druck in einem Bereich von 0,05 bis 2 Atmosphären.

29.12.99

22

TABELLE 1

Schritte	Zeit in Minuten	311a	313a	314a	315a	316a	332a	321a	323a	324a	325a	326a	332a	Schritte
Sorpreaktion	0 bis 10	0	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	Reaktor/Sorber II
Sorpreaktion	10 bis 20	0	G	G	G	G	G	G	O	O	O	G	G	Druckabbau
Sorpreaktion	20 bis 30	0	G	G	G	G	G	G	O	O	O	G	G	Spülen I
Sorpreaktion	30 bis 40	0	G	G	G	G	G	G	O	O	O	G	G	Spülen II
Druckabbau	40 bis 50	G	O	G	G	G	G	G	O	G	O	G	G	Druckaufbau
Spülen I	50 bis 60	G	O	O	G	G	G	O	G	G	O	G	G	Sorpreaktion
Spülen II	60 bis 70	G	O	O	G	G	G	O	G	G	O	G	G	Sorpreaktion
Druckaufbau	70 bis 80	G	G	O	G	G	G	O	G	G	O	G	G	Sorpreaktion

(a) SORPREAKTION – das aufgeheizte wasserentzogene Reformat (Einsatzprodukt) wird bei einem ersten vorbestimmten Druck durch den Reaktor geleitet, der eine Beimengung von Shiftkatalysator und Adsorbent, der vorzugsweise selektiv gegenüber Wasser ist, beinhaltet, wobei ein CO-angereicherter Strom aus dem Reaktor entzogen wird. Wasser wird selektiv adsorbiert von dem Adsorbenten und eine Reaktions-Stoffübergangs-Zone (RMTZ = reaction mass transfer zone) wird innerhalb des Reaktors gebildet, welche sich auf den Auslass oder das Entnahmende des Reaktors zu bewegt, wenn mehr Einsatzprodukt durch den Reaktor geleitet wird. Der Adsorbent an der Vorderkante des RMTZ ist im wesentlichen frei von adsorbiertem Wasser, während die Hinterkante des RMTZ im Gleichgewicht mit Wasser bei den lokalen Bedingungen ist. Der Sorpreaktionsschritt wird weitergeführt, bis der Adsorbent in dem Reaktor im wesentlichen mit Wasser saturiert ist. Mit anderen Worten endet der Sorpreaktionsschritt, wenn die Adsorptions-RMTZ das Auslassende des Reaktors erreicht hat oder etwa kurz davor ist. Der CO-angereicherte Strom wird dem Reaktor entnommen.

(b) DRUCKABBAU – Der Druck im Reaktor wird im Gegenstrom abgebaut auf einen zweiten vorbestimmten Druck durch Entziehen einer Mischung, bestehend aus unreagiertem Einsatzprodukt, CO und Wasser. Der Druckabbauschritt wird fortgeführt, bis der Reaktor den zweiten vorbestimmten Druck erreicht hat.

(c) SPÜLEN I – Der Reaktor wird bei dem zweiten Druck im Gegenstrom gespült mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit, um Wasser von dem Adsorbenten zu desorbieren, und eine Mischung, umfassend schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, unreagiertes Einsatzprodukt, ein Anteil von CO und ein Anteil von Wasser wird dem Reaktor entzogen.

(d) SPÜLEN II – Der Reaktor wird bei dem zweiten Druck im Gegenstrom mit einer CO-angereicherten Spülflüssigkeit gespült, die kein CO₂ und keinen Wasserstoff enthält, um die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit zu desorbieren, und eine

Mischung, umfassend die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, CO und Wasser, wird aus dem Reaktor entzogen.

(e) DRUCKAUFBAU - Der Reaktor wird im Gegenstrom unter Druck gesetzt von dem zweiten Druck auf den ersten Druck, mit CO-angereicherter Spülflüssigkeit, bevor ein anderer Prozesszyklus innerhalb des Reaktors begonnen wird.

Die Ventilpositionen während dem oben erwähnten Betriebszyklus stehen auch in Tabelle 1. Die Bezeichnung "O" zeigt, dass ein spezifiziertes Ventil offen ist, während ein "G" bedeutet, dass ein spezifiziertes Ventil geschlossen ist. Die Betriebs-Sequenz der Schritte, die in Reaktor 301 während eines kompletten Prozesszyklus auftritt, wird nun in ausführlichen Details beschrieben, so dass das Betreiben eines kontinuierlichen Prozesses voll verstanden wird. Der identische Ablauf von Schritten gemäß Tabelle 1 läuft in einem versetzten Ablauf in Reaktor 302 ab.

Wieder bezugnehmend auf die Ausführungsform nach Fig. 8, und die Sequenzperioden und Ventilstellungen, beschrieben in Tabelle 1, durchläuft Reaktor 301 vier Sequenzperioden des Sorpreaktionsschrittes. Einsatzprodukt, gelagert im Vorratsbehälter 210 (optional), wird eingeführt in den Reaktor 301 durch Öffnen der Ventile 311a und 316a und Schließen der Ventile 313a, 314a und 315a, wodurch erlaubt wird, dass Einsatzprodukt durch den Verteiler A und die Leitung 311 und in den Reaktor 301 fließt, welcher eine Beimischung eines gewünschten Shiftkatalysators und einen wasserselektiven Adsorbenten enthält.

Die Sorpreaktion wird fortgeführt, bis der Reaktor 301 im wesentlichen mit adsorbiertem Wasser saturiert ist. Wasser wird selektiv adsorbiert auf den Adsorbenten und eine Reaktions-Stoffübergangs-Zone (RMTZ = reaction mass transfer zone) wird innerhalb des Reaktors 301 gebildet, welche sich auf das Auslassende des Reaktors 301 zu bewegt, wenn mehr Einsatzprodukt durchgeleitet wird. Die Sorpreaktion wird abgeschlossen, wenn die MTZ das Auslassende des Reaktors erreicht oder kurz vor ihm ist wie durch einen vorgewählten Sollwert definiert wird.

Ein CO-angereicherter Strom verlässt das Auslassende des Reaktors 301 über Leitungen 340 und 318 und fließt in einen Verteiler E zum Sammeln in einem Abscheider 317. Wahlweise kann die Mischung im Abscheider 317 getrennt werden durch konventionelle Techniken, wie Druckwechseladsorption, Vakuumwechseladsorption, thermische oder Temperaturwechseladsorption oder Destillation oder Kondensation, um einen Strom zu bilden, umfassend im wesentlichen reines CO, welcher dem Abscheider 317 über Leitung 318 entnommen wird; die Reste der Komponenten der Mischung werden über Leitung 319 entnommen.

Der Prozess fährt fort mit einer Periode des Druckabbauschritts, wobei der Druck in Reaktor 310 im Gegenstrom auf einen zweiten vorbestimmten Druck abgebaut wird durch das Entziehen einer Mischung, umfassend unreagiertes Einsatzprodukt, CO und Wasser aus dem Einlassende des Reaktors 301. Das Ventil 313a ist offen, während die Ventile 311a und 314a geschlossen bleiben, was ermöglicht, dass die Mischung durch die Leitungen 311 und 313 geleitet wird in den Verteiler B und in Fließverbindung mit Pumpe 360 steht. Die Mischung verlässt das Auslassende der Pumpe 360 und wird weitergeführt über eine Leitung 362 zum Gebrauch als Brennstoff (nicht gezeigt) oder zum Recycling in Leitung 207 zum Gebrauch als Einsatzprodukt in einem nachfolgenden Prozesszyklus. Der Druckabbauschritt wird fortgeführt, bis der Reaktor den zweiten vorbestimmten Druck erreicht hat.

Der Reaktor 301 wird dann einer Periode des Spülen-I-Schritts unterworfen. Der Reaktor 301 wird im Gegenstrom gespült bei dem zweiten Druck mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit. Bei Öffnen der Ventile 314a und 315a, während Ventile 325a und 332a in der geschlossen Stellung bleiben, strömt die CO-angereicherte Spülflüssigkeit von einer externen Quelle durch die Pumpe 331 über Leitung 330 und verlässt die Pumpe 331 mit dem zweiten Druck, um weiterzulaufen über den Verteiler D, Leitung 315 und Leitung 340 in das Auslassende des Reaktors 301. Eine Mischung, umfassend schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, Wasser- und CO-angereicherte Spülflüssigkeit wird aus dem Reaktor 301 entzogen über Leitung 311, Leitung 314 und Verteiler C und wird gesammelt in Abscheider 335. Diese Mischung kann als Brennstoff verwendet wer-

den, welche zum Gebrauch außerhalb des Prozesses entnommen wird oder in Abscheider 335 getrennt wird, um einen Strom von schwach adsorbierendem Spülgas und einen wasserangereicherten Strom 336 zu bilden. Ein Teil der schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit kann transferiert werden durch Leitung 334 in einen Vorratsbehälter 333 für einen zukünftigen Gebrauch. Nach Bedarf kann schwach adsorbierende Spülflüssigkeit über das Öffnen von Ventil 332a zur Pumpe 331 über Leitungen 332 und 330 gelenkt werden zum Gebrauch in einem nachfolgenden Prozesszyklus.

Der Reaktor 301 wird dann einer Periode des Spülen-II-Schritts unterworfen, wobei Reaktor 301 mit einem CO-angereicherten Fluid im Gegenstrom gespült wird, welches weder Wasserstoff noch CO₂ enthält. Bei Öffnen der Ventile 314a und 315a, während Ventile 325a und 332a in der geschlossen Stellung bleiben, strömt die CO-angereicherte Spülflüssigkeit von einer externen Quelle durch die Pumpe 331 über Leitung 330 und verlässt die Pumpe 331 mit dem zweiten Druck, um weiterzufließen über den Verteiler D, Leitung 315 und Leitung 340 in das Auslassende des Reaktors 301. Eine Mischung, umfassend schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, Wasser- und CO-angereicherte Spülflüssigkeit wird aus dem Reaktor 301 entzogen über Leitung 311, Leitung 314 und Verteiler C und wird gesammelt in Abscheider 335. Diese Mischung kann als Brennstoff verwendet werden oder für einen Gebrauch außerhalb des Prozesses entnommen werden.

Der letzte Schritt des Prozesszyklus umfaßt eine einzige Sequenz des Druckaufbauschritts, wobei Reaktor 301 im Gegenstrom unter Druck gesetzt wird von dem zweiten Druck auf den ersten Druck mit einer CO-angereicherten Spülflüssigkeit oder einem hochreinen CO-Produktstrom 318, bevor ein weiterer Prozesszyklus innerhalb des Reaktors begonnen wird. Genauer gesagt, läuft bei geöffnetem Ventil 315a, während die Ventile 311a, 313a, 314a, 325a und 332a in der geschlossenen Stellung bleiben, die CO-angereicherte Spülflüssigkeit durch die Pumpe 331 über Leitung 330 und verläßt die Pumpe 331 bei dem zweiten Druck, um weiter zu fließen über den Verteiler D, Leitung 315 und Leitung 340 in das Ausflussende des Reaktors 301. Dieser Schritt wird gestoppt, wenn der Reaktor 301 den ersten Druck erreicht hat.

Das Verfahren durchläuft zusätzliche Zyklen gemäß den oben erwähnten Schritten, die aufgezählt sind in Tabelle 1. Während die Sequenzperioden mit gleicher Länge dargestellt werden, ist dies weder erforderlich noch notwendig. Die Zeiten werden bestimmt werden von gewährbaren maximalen Gasflussraten, Ventil und Leistungsgrößen und der Sauberkeit des verwendeten Adsorbenten. Alternative Routinen können angewandt werden zum Ermitteln der Dauer jedes Schritts des Zyklus. Zum Beispiel kann das Ende eines bestimmten Schritts bestimmt werden durch andere Techniken, die in der Technik bekannt sind, wie durch das Analysieren der Zusammensetzung des Reaktorausflusses.

Verschiedene Variationen der allgemeinen Ausführungsform können durchgeführt werden, um sie an die besonderen Bedürfnisse jeder Firma anzupassen. Zum Beispiel kann der CO-angereicherte Strom von Verteiler E getrennt werden im Abscheider 317, um einen Strom 318, umfassend im wesentlichen reines CO, und einen CO-entzogenen Strom 501 zu bilden. Der Strom 501 kann an eine konventionelle polymerische Membran 502 gelassen werden, um einen wasserstoff-angereicherten Abgasstrom 503 und einen wasserstoff-entzogenen, kohlendioxid-angereicherten Recyclingstrom 504, welcher im SMR-Reaktor 204 recycelt werden kann, zu bilden.

Alternativ kann jede Reaktion einem zusätzlichen Spülschritt bei dem ersten Druck im Gegenstrom unterzogen werden mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit zwischen dem Sorpreaktionsschritt und dem Druckabbauschritt und Entzug einer Mischung, umfassend unreagiertes Einsatzprodukt, CO und Wasser, welche recycelt werden kann als Zuführung an die SER-Reaktoren über Verteiler B, Pumpe 360 und Leitung 362. Außerdem könnte zusätzliches CO₂ dem aufgeheizten wasserentzogenen Reformatstrom 209 zugeführt werden, bevor der SER-Zyklus durchgeführt wird, um die CO₂ und Wasserstoff-Stoechiometrie für die Umsetzreaktion auszugleichen.

Die alternative Ausführungsform des Verfahrens der Anmelderin wird beschrieben in Fig. 9, welche ein Flußdiagramm des Verfahrens zeigt, welches einen Dampf-Methan-Reformer 604, einen Shift-Reaktor 802, eine Wasserstoff PSA Einheit 806, Kompressor 808, Kondenser 606, 610 und 804, einen Trockner 612, einen Zuführerhitzer 616, SER-

Reaktoren 601 und 602, eine Vielzahl von Kontrollventilen, Verteiler A bis E, Pumpen 731 und 760, Abscheider 717 und 735 und Druckausgleichsbehälter 614 und 733 beschreibt. Bezugnehmend auf Fig. 9 wird ein Kohlenwasserstoffeinsatzprodukt, z.B. Methan oder natürliches Gas, in einem Behälter (nicht gezeigt) entschwefelt, indem ein Adsorbent verwendet wird, wie in der Technik gut bekannt ist. Das entschwefelte Kohlenwasserstoffeinsatzprodukt wird gemischt mit Dampf, um ein gemischtes Reformereinsatzprodukt zu bilden, welches dargestellt wird durch Strom 603. Das Einsatzprodukt 603 wird vorgeheizt in einem Vorerhitzer (nicht gezeigt) und eingeführt in den SMR-Reformer 604. Solche Reformer sind in der Technik gut bekannt und werden beheizt durch Befeuerung mit einer Mischung aus Brennstoff und Luft (nicht gezeigt). Der Reformer arbeitet typischerweise bei Temperaturen von 800°C bis 1000°C und unter Drücken von 5 bis 30 Atmosphären und produziert ein Reformat, bestehend aus ungefähr 73 % Wasserstoff, 13 % CO, 9 % CO₂ und 5 % Methan auf Trocken-Basis. Das Reformat wird durch eine Leitung 605 zu einem Kondenser 606 geschickt, wo die Gasstemperatur auf 200°C bis 500°C reduziert wird. Das Gas wird aufgeteilt in einen ersten Strom, welcher durch die Leitung 801 läuft und einen zweiten Strom, welcher durch den Kondenser 610 läuft. Das gekühlte Reformat, welches durch die Leitung 810 läuft, fließt durch einen Shift-Reaktor 802, wobei CO und Wasser zu Wasserstoff umgewandelt werden. Der Wasserstoff-angereicherte Strom 803, der den Shift-Reaktor verlässt, wird auf 30°C bis 120°C im Kondensator 804 gekühlt, wobei im wesentlichen Wasser durch Kondensation entzogen wird. Der Wasser-entzogene, Wasserstoff-angereicherte Strom 805 wird zur Wasserstoff-PSA 806 geschickt, um einen hochreinen Wasserstoffstrom 807 und einen Abgasstrom zu erzeugen. Der zweite Strom, der in den Kondensator 610 eintritt, wird auf Raumtemperatur gekühlt, und Wasser wird durch Kondensation entzogen. Das Gas wandert zu dem Trockner 612 über die Leitung 611, wo der Ausfluß getrocknet wird über einem Bett aus Wasseradsorbenten. Diese Trocknereinheiten sind in der Industrie gut bekannt und können betrieben werden in einem Thermischen- oder Druckwechselmodus. Das im wesentlichen trockene Gas wird transferiert durch die Leitung 613 in einen Druckausgleichsbehälter 614, wobei Fluid transferiert wird durch die Leitung 615 in einen Erhitzer 616, um einen aufgeheizten, wasserentzogenen Reformatstrom zu bilden, welcher in den Verteiler A geleitet wird. Der verbleibende Teil von Fig. 9 stellt

den SER-Prozess dar, wobei das aufgeheizte, wasserentzogene Reformat einer Umsetzreaktion in einer Mehrzahl von Reaktoren unterworfen werden soll, die in einem Zyklus betrieben werden, um CO₂ und Wasserstoff in dem Reformat zu CO und Wasser umzuwandeln, über die umgekehrte Wasser/Gas-Umsetzreaktion, und um ein CO-angereichertes Produkt zu gewinnen.

Der Verteiler A ist in Flußverbindung mit den verzweigten Einlassleitungen 711 und 721, welche verbunden sind mit den Einlassenden der Reaktoren 601 und 602. Die Leitungen 711 und 721 sind jeweils ausgerüstet mit Ventilen 711a und 721a. Öffnen des geeigneten Ventils erlaubt es dem unter Druck gesetzten aufgeheizten, wasserentzogenen Reformat, durch den Verteiler A in den ausgewählten Reaktor zu fließen, der zu Beginn durchströmt wird. Somit kann, durch Öffnen von Ventil 711a, während Ventil 721a geschlossen ist, das Reformat gezwungen werden, von dem Verteiler A durch Leitung 711 und in den Reaktor 601 zu fließen.

Die Reaktoren 601 und 602 sind an ihren jeweiligen Auslassenden mit jeweils Leitungen 740 und 750 verbunden, von denen jede jeweils ausgerüstet ist mit Kontrollventilen 716a und 726a. Die Leitungen 740 und 750 sind operativ mit dem Verteiler E über Leitungen 716 und 726 verbunden, durch die ein CO-angereicherter Strom, der den Reaktoren 601 und 602 entzogen wird, in einem Abscheider 717 gesammelt werden kann. Der Abscheider 717 kann aus irgendeinem konventionellen Abscheidungssystem, beinhaltend eine CO-VSA-Einheit oder einem konventionellen Destillationssystem bestehen. Das hochreine CO-Produkt kann gesammelt werden über eine Leitung 718, und der CO-entzogene Strom 719 wird wahlweise unter Druck gesetzt im Kompressor oder Gebläse 808 und wird zusammengeführt mit einer Leitung 805, welche zur Wasserstoff PSA Einheit 806 führt. Somit wird durch Öffnen des geeigneten Ventils 716a oder 726a die CO-angereicherte Mischung gezwungen, von dem korrespondierenden Reaktor durch Leitungen 740 und 716 oder Leitungen 750 und 726 in den Verteiler E zu fließen zum Übergang in den bzw. Durchfließen des Abscheiders 717.

Die Reaktoren 601 und 602 sind operativ verbunden mit Leitungen 711 und 721, von denen jede in Flußverbindung mit Leitungen 713 und 723 ist. Die Leitungen 713 und 723 werden jeweils mit Kontrollventilen 713a und 723a vorgesehen, wobei solche Leitungen in Flußverbindung mit Verteiler B sind. Der Verteiler B kann in Flußverbindung mit dem Reaktor 601 oder 602 gebracht werden über Leitungen 713 und 723 durch das jeweilige Öffnen von Ventil 713a oder 723a. Der Verteiler B ist auch in Flußverbindung mit der Pumpe 760, welche verbunden ist mit einer Leitung 762, die mit dem Strom 611 kombiniert werden kann.

Der Verteiler C ist in Flußverbindung mit den Reaktoren 601 und 602 über Leitungen 714 und 724, von denen jede Leitung jeweils ausgerüstet ist mit Ventilen 714a und 724a. Ein Regenerationsabfluß von den Reaktoren 601 und 602 kann geleitet werden durch die Leitungen 714 und 724 in einen Verteiler C zur Aufteilung im Abscheider 735 in den Strom 736, welcher ein wasser-angereicherter Produktstrom ist und einen Strom 734, umfassend schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, welche überführt werden kann in einen Aufbewahrungsbehälter 733 für einen späteren Gebrauch.

Der Verteiler D ist verbunden mit einer Pumpe 731, welche verschiedene Prozessfluide über Leitungen 730 und 732 erhält. Solche Prozessfluide fließen durch eine Leitung 730 oder eine Leitung 732 und werden unter Druck gesetzt über die Pumpe 731. Die unter Druck gesetzten Fluide können durch den Verteiler D geleitet werden, welcher in Flußverbindung mit den Reaktoren 601 und 602 über jeweils Leitungen 715 und 725 ist. Die Leitungen 715 und 725 sind jede ausgerüstet mit Ventilen 715a und 725a, so dass der Fluß der Ströme vom Verteiler D in die Reaktoren 601 und 602 kontrolliert werden kann. Außerdem kann schwach adsorbierende Spülflüssigkeit zur Pumpe 731 über Leitung 732 übertragen werden durch Öffnen des Ventils 732a oder durch Einführen schwach adsorbierender Spülflüssigkeit über eine Leitung 730.

Der Betrieb des SER-Zyklus der verschiedenen Ausführungsformen, dargestellt in Fig. 9, wird nun erklärt in Verbindung mit einem willkürlich ausgewählten Zyklus, der acht zeitliche Perioden von 10 Minuten pro Periode aufweist, wie dargelegt in Tabelle 2.

Obwohl nicht darauf beschränkt, verwendet der SER-Prozess, wie dargestellt in Fig. 9, die Reaktoren 601 und 602, welche betrieben werden in einem Zyklus gemäß einer vorbestimmten zeitlichen Sequenz. Andere Anordnungen, die eine geringere oder größere Anzahl von Reaktoren und damit zusammenhängende Gasverteiler und Umschaltventile verwenden, können verwendet werden unter optionaler Verwendung von unterbrochenem oder diskontinuierlichem Betrieb (Verwendung von Leerlauf) von Pumpen. Andere Anordnungen, die mehr als zwei Reaktoren verwenden, können eingesetzt werden durch geeignete Abfolge der individuellen Schritte oder Perioden des Prozesszyklus.

TABELLE 2

Schritte	Zeit in Minuten	711a	712a	713a	714a	715a	716a	732a	721a	722a	723a	724a	725a	726a	732a	Schritte	Reaktor/Sorber II
Sorpreaktion	0 bis 10	0	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	Spülen, Ph	
Sorpreaktion	10 bis 20	0	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	Druckabbau	
Sorpreaktion	20 bis 30	0	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	Spülen I, PI	
Sorpreaktion	30 bis 40	0	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	Spülen II, PI	
Sorpreaktion	50 bis 60	0	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	Druckaufbau	
Spülen, Ph	50 bis 60	G	0	G	G	G	G	G	G	0	G	G	G	G	G	0	Sorpreaktion
Druckabbau	60 bis 70	G	0	G	G	G	G	G	G	0	G	G	G	G	G	0	Sorpreaktion
Spülen I, PI	70 bis 80	G	G	0	G	G	G	G	G	0	G	G	G	G	G	0	Sorpreaktion
Spülen II, PI	80 bis 90	G	G	0	G	G	G	G	G	0	G	G	G	G	G	0	Sorpreaktion
Druckaufbau	90 bis 100	G	G	G	G	G	G	G	G	0	G	G	G	G	G	0	Sorpreaktion

Gemäß der allgemeinen Ausführungsform von Fig. 9 durchläuft jeder der Reaktoren 601 und 602 vier Perioden des Reaktions/Adsorptionsschrittes, bezeichnet als Sorpreaktionsschritt, eine Periode mit dem Druckabbauschritt, eine Periode mit dem Spülen-I-Schritt, eine Periode mit dem Spülen-II-Schritt und eine Periode mit dem Druckaufbauschritt. Wie dargestellt in Tabelle 2 sind die Schritte, die in jedem der Reaktoren 601 und 602 zu Beginn durchgeführt werden, versetzt, um zu ermöglichen, dass wenigstens einer der beiden Reaktoren den Sorpreaktionsschritt zu jeder Zeit während dem Prozesszyklus durchführt. Der Betrieb der Erfindung, beschrieben in Fig. 9, beinhaltet prinzipiell die folgende Sequenz der Schritte: Durch das Anwenden der folgenden Schritte liegt der erste Druck in einem Bereich von 2 Atmosphären bis 50 Atmosphären und der zweite Druck in einem Bereich von 0,05 bis 2 Atmosphären.

- (a) SORPREAKTION – das aufgeheizte wasserentzogene Reformat (Einsatzprodukt) wird bei einem ersten vorbestimmten Druck durch den Reaktor geleitet, der eine Beimengung von Shiftkatalysator und Adsorbent, der vorzugsweise selektiv gegenüber Wasser ist, beinhaltet, wobei ein CO-angereicherter Strom aus dem Reaktor entzogen wird. Wasser wird selektiv adsorbiert von dem Adsorbenten und eine Reaktions-Stoffübergang-Zone (RMTZ=reaction mass transfer zone) wird innerhalb des Reaktors gebildet, welche sich auf den Auslass oder das Entnahmende des Reaktors zu bewegt, wenn mehr Einsatzprodukt durch den Reaktor geleitet wird. Der Adsorbent an der Vorderkante des RMTZ ist im wesentlichen frei von adsorbiertem Wasser, während die Hinterkante des RMTZ im Gleichgewicht mit Wasser bei den lokalen Bedingungen ist. Der Sorpreaktionsschritt wird weitergeführt, bis der Adsorbent in dem Reaktor im wesentlichen mit Wasser saturiert ist. In anderen Worten endet der Sorpreaktionsschritt, wenn die Adsorptions-RMTZ das Auslassende des Reaktors erreicht hat oder etwa kurz davor ist. Der CO-angereicherte Strom wird dem Reaktor entnommen.
- (b) DRUCKABBAU – Der Druck im Reaktor wird im Gegenstrom abgebaut auf einen zweiten vorbestimmten Druck durch Entziehen einer Mischung, bestehend

aus unreagiertem Einsatzprodukt, CO und Wasser. Der Druckabbauschritt wird fortgeführt, bis der Reaktor den zweiten vorbestimmten Druck erreicht hat.

- (c) SPÜLEN I - Der Reaktor wird bei dem zweiten Druck im Gegenstrom gespült mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit, um Wasser von den Adsorbenten zu desorbieren, und eine Mischung, umfassend schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, unreagiertes Einsatzprodukt, ein Anteil von CO und ein Anteil von Wasser, wird dem Reaktor entzogen.
- (d) SPÜLEN II - Der Reaktor wird bei dem zweiten Druck im Gegenstrom mit einer CO-angereicherten Spülflüssigkeit gespült, die kein CO₂ und keinen Wasserstoff enthält, um die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit zu desorbieren, und eine Mischung, umfassend die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, CO und Wasser, wird dem Reaktor entzogen.
- (e) DRUCKAUFBAU - Der Reaktor wird im Gegenstrom unter Druck gesetzt von dem zweiten Druck auf den ersten Druck mit CO-angereicherter Spülflüssigkeit, bevor ein anderer Prozesszyklus innerhalb des Reaktors begonnen wird.

Die Ventilpositionen während dem oben erwähnten Betriebszyklus stehen auch in Tabelle 2. Die Bezeichnung "O" zeigt, dass ein spezifiziertes Ventil offen ist, während ein "G" bedeutet, dass ein spezifiziertes Ventil geschlossen ist. Die Sequenz der Schritte im Betrieb, die in Reaktor 601 während eines kompletten Prozesszyklus auftritt, wird nun in ausführlichen Details beschrieben, so dass das Betreiben eines kontinuierlichen Prozesses voll verstanden wird. Der identische Ablauf von Schritten gemäß Tabelle 2 läuft in einem versetzten Ablauf in Reaktor 602 ab.

Wieder bezugnehmend auf die Ausführungsform gemäß Fig. 9, und die Sequenzperioden und Ventilstellungen, beschrieben in Tabelle 2, durchläuft Reaktor 601 vier Sequenzperioden des Sorreaktionsschrittes. Einsatzprodukt, gelagert im Vorratsbehälter 614 wird vorgeheizt im Erhitzer 616 und eingeführt in den Reaktor 601 durch Öffnen der Ventile

711a und 716a und Schließen der Ventile 713a, 714a und 715a, wodurch erlaubt wird, dass Einsatzprodukt durch den Verteiler A, Leitung 711 und in den Reaktor 601 fließt, welcher eine Beimischung eines gewünschten Shiftkatalysators und einen wasserselektiven Adsorbenten enthält.

Die Sorpreaktion wird fortgeführt, bis der Reaktor 601 wesentlich mit adsorbiertem Wasser saturiert ist. Wasser wird selektiv adsorbiert auf den Adsorbenten und eine Reaktions-Stoffübergang-Zone (RMTZ) wird innerhalb des Reaktor 601 gebildet, welche sich auf das Auslassende des Reaktors 601 zu bewegt, wenn mehr Einsatzprodukt durchgeleitet wird. Die Sorpreaktion wird abgeschlossen, wenn die MTZ das Auslassende des Reaktors wird erreicht oder kurz vor ihm ist, wie durch einen vorgewählten Sollwert definiert.

Ein CO-angereicherter Strom verlässt das Auslassende des Reaktors 601 über Leitungen 740 und 716 und fließt in einen Verteiler E zum Sammeln in einem Abscheider 717. Wahlweise kann die Mischung im Abscheider 717 getrennt werden durch konventionelle Techniken wie Druckwechseladsorption, Vakuumwechseladsorption, thermische Wechseladsorption oder Destillation oder Kondensation, um einen Strom zu bilden, umfassend im wesentlichen reines CO, welcher dem Abscheider 717 über Leitung 718 entnommen wird; die Reste der Komponenten der Mischung werden über die Leitung 719 entnommen.

Der Prozess fährt fort mit einer Periode des Druckabbauschritts, wobei der Druck in Reaktor 610 im Gegenstrom auf einen zweiten vorbestimmten Druck abgebaut wird durch das Entziehen einer Mischung, umfassend unreagiertes Einsatzprodukt, CO und Wasser aus dem Einlassende des Reaktors 601. Das Ventil 713a ist offen, während die Ventile 711a und 714a geschlossen bleiben, was ermöglicht, dass die Mischung durch die Leitungen 711 und 713 geleitet wird in den Verteiler B und in Fließverbindung mit Pumpe 760 steht. Die Mischung verlässt das Auslassende der Pumpe 760 und wird weitergeführt über Leitung 762 zum Gebrauch als Brennstoff (nicht gezeigt) oder zum Recycling in Leitung 611 zum Gebrauch als Einsatzprodukt in einem nachfolgenden Pro-

zesszyklus. Der Druckabbauschritt wird fortgeführt, bis der Reaktor den zweiten vorbestimmten Druck erreicht hat.

Der Reaktor 601 wird dann einer Periode des Spülen-I-Schritts unterworfen. Der Reaktor 601 wird im Gegenstrom gespült bei dem zweiten Druck mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit. Bei Öffnen der Ventile 714a und 715a, während Ventile 725a und 732a in ihrer geschlossen Stellung bleiben, strömt schwach adsorbierende Spülflüssigkeit von einer externen Quelle durch die Pumpe 731 über Leitung die 730 und verlässt die Pumpe 731 mit dem zweiten Druck, um weiterzulaufen über den Verteiler D, Leitung 715 und Leitung 740 in das Auslassende des Reaktors 601. Eine Mischung, umfassend schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, unreagiertes Einsatzprodukt, CO und Wasser wird aus dem Reaktor 601 entzogen über Leitung 711, Leitung 714 und Verteiler C und wird gesammelt in Abscheider 735. Diese Mischung kann als Brennstoff verwendet werden, welche zum Gebrauch außerhalb des Prozesses entnommen wird oder im Abscheider 735 getrennt wird, um einen Strom von schwach adsorbierendem Spülgas und einen wasserangereicherten Strom 736 zu bilden. Ein Teil der schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit kann transferiert werden durch Leitung 734 in einen Vorratsbehälter 733 für einen zukünftigen Gebrauch. Nach Bedarf kann schwach adsorbierende Spülflüssigkeit über das Öffnen von Ventil 732a zur Pumpe 731 über Leitungen 732 und 730 gelenkt werden zum Gebrauch in einem nachfolgenden Prozesszyklus.

Der Reaktor 601 wird dann einer Periode des Spülen-II-Schritts unterworfen, wobei Reaktor 601 mit einem CO-angereicherten Fluid im Gegenstrom gespült wird, welches weder Wasserstoff noch CO₂ enthält. Bei Öffnen der Ventile 714a und 715a, während Ventile 725a und 732a in ihrer geschlossen Stellung bleiben, strömt die CO-angereicherte Spülflüssigkeit von einer externen Quelle durch die Pumpe 731 über Leitung 730 und verlässt die Pumpe 731 mit dem zweiten Druck, um weiterzulaufen über den Verteiler D, Leitung 715 und Leitung 740 in das Auslassende des Reaktors 601. Eine Mischung, umfassend schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, Wasser und CO-angereicherte Spülflüssigkeit wird aus dem Reaktor 601 entzogen über Leitung 711, Leitung 714 und Verteiler C und wird gesammelt in Abscheider 735. Diese Mischung

kann als Brennstoff verwendet werden oder für einen Gebrauch außerhalb des Prozesses entnommen werden.

Der letzte Schritt des Prozesszyklus umfaßt eine einzige Sequenz des Druckaufbauschritts, wobei Reaktor 601 im Gegenstrom unter Druck gesetzt wird von dem zweiten Druck auf den ersten Druck mit einer CO-angereicherten Spülflüssigkeit oder einem hochreinen CO-Produktstrom 718, bevor ein weiterer Prozesszyklus innerhalb des Reaktors begonnen wird. Genauer gesagt, läuft bei geöffnetem Ventil 715a, während die Ventile 711a, 713a, 714a, 725a und 732a in der geschlossenen Stellung bleiben, die CO-angereicherte Spülflüssigkeit durch die Pumpe 731 über Leitung 730 und verläßt die Pumpe 731 bei dem zweiten Druck, um weiter zu fließen über den Verteiler D, Leitung 715 und Leitung 740 in das Ausflussende des Reaktors 601. Dieser Schritt wird gestoppt, wenn der Reaktor 601 den ersten Druck erreicht hat.

Das Verfahren durchläuft zusätzliche Zyklen gemäß den oben erwähnten Schritten, die aufgezählt sind in Tabelle 2. Während die Sequenzperioden mit gleicher Länge dargestellt werden, ist dies weder erforderlich noch notwendig. Die Zeiten werden bestimmt werden von gewährbaren maximalen Gasflussraten, Ventil und Leitungsgrößen und der Sauberkeit des verwendeten Adsorbenten. Alternative Routinen können angewandt werden zum Ermitteln der Dauer jedes Schritts des Zyklus. Zum Beispiel kann das Ende eines bestimmten Schritts bestimmt werden durch andere Techniken, die in der Technik bekannt sind, wie durch das Analysieren der Zusammensetzung des Reaktorausflusses.

Alternativ kann jede Reaktion einem zusätzlichen Spülschritt im Gegenfluss bei dem ersten Druck mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit unterworfen werden zwischen dem Sorreaktionsschritt und dem Druckabbauschritt und Entzug einer Mischung, umfassend unreagiertes Einsatzprodukt, CO und Wasser, welche recycelt werden kann als Zuführung an die SER-Reaktoren über Verteiler B, Pumpe 760 und Leitung 762.

Geeignete Katalysatoren zum Betreiben der Dampf-Methan-reformierenden Reaktion beinhalten konventionelle Dampf-Methan-reformierende und vorreformierende Kataly-

satoren, wie zum Beispiel Nickel-Aluminiumoxid-, Nickel-Magnesium-Aluminiumoxid- und Edelmetallkatalysatoren.

Geeignete Wassergasumsetzungskatalysatoren zum Betreiben der umgekehrten Umsetzreaktion in den Reaktoren oder dem SER-Zyklus beinhalten konventionelle Umsetzkatalysatoren wie Eisen-Chrom Hochtemperatur-Shiftkatalysatoren, Kupfer-Zink-Oxid Niedertemperatur-Shiftkatalysatoren und Kupfer/Zinkoxid-Mitteltemperatur-Shiftkatalysatoren.

Um zu ermöglichen, dass die Wasseradsorbenten in den Reaktoren des integrierten SER-Prozesses verwendet werden können, muss der Adsorbent bei den Reaktionsbedingungen aktiv sein, was bedeutet, dass somit ein Adsorbent seine Kapazität und Selektivität zurückhalten muss für das mehr zu adsorbierende Produkt. Zweitens muss der Adsorbent chemisch neutral sein und darf nicht als Katalysator für die umgekehrte Wassergasumsetzreaktion dienen.

Der Ausdruck „schwach adsorbierende Flüssigkeit“, bezieht sich auf ein Fluid, welches in der Lage ist, das Produkt, welches adsorbiert wird von dem Adsorbenten während des Betrieb des Prozesses, zu verdrängen und welche dann desorbiert werden kann durch das weniger adsorbierende Produkt, so dass nachfolgende Prozesszyklen in jedem Reaktor durchgeführt werden können. Ein Fachmann kann leicht eine oder eine Mischung von verschiedenen schwach adsorbierenden Flüssigkeiten auswählen, die geeignet sind für den Gebrauch in der beanspruchten Erfindung.

Die generelle und alternative Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann ausgeführt werden, indem konventionelle Hardware verwendet wird. Zum Beispiel beinhalten geeignete Reaktoren jedes Gefäß, welches in der Lage ist, den benötigten Reaktionsbedingungen unterworfen zu werden, um einen besonders gleichgewichtskontrollierten Prozess auszuführen, wie zum Beispiel Rohrbündel-Reaktoren. Außerdem können die Abscheider, die in dem Verfahren genannt werden, von einem Fachmann leicht ausgewählt werden, basierend auf Berücksichtigungen wie beispielsweise die besonderen Mi-

schungen, die getrennt werden sollen, dem Volumen der Flüssigkeiten, die getrennt werden sollen und dergleichen.

Die folgenden Beispiele werden zur Verfügung gestellt, um das Verfahren der Anmelderin zum Produzieren von CO weiter darzustellen. Die Beispiele dienen zur Anschauung und sind nicht dazu gedacht, den Umfang der nachfolgenden Ansprüche zu begrenzen.

Experimenteller Abschnitt

Die folgenden Beispiele werden zur Verfügung gestellt, um das von der Anmelderin beanspruchte Verfahren zum Herstellen von CO weiter darzustellen, welches einen konventionellen SMR-Prozess integriert mit einem SER-Zyklus, welcher CO_2 , welcher in dem SMR-Reformat anwesend ist, umwandelt zu CO über die umgekehrte Wassergasumsetzung. Die Beispiele dienen zur Anschauung und werden nicht dazu gedacht, den Umfang der nachfolgenden Ansprüche zu begrenzen.

Massenverhältnis-Berechnungen wurden ausgeführt für die ausgewählten Verfahren, die in den Figuren 1 bis 7 beschrieben wurden. Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen, die dazu verwendet wurden, die Zusammensetzung des Dampf-Methanreformerausflusses zu bestimmen, wurden ausgeführt, indem ein Softwarepaket verwendet wurde mit dem Namen „HSC Chemistry for Windows“, von Outokumpu Research Oy, Finnland. Alle anderen Berechnungen gehören zum normalen Wissen eines Fachmanns der Verfahrenstechnik. Für die Berechnungen wurden folgende Annahmen verwendet:

- a) Die Zusammensetzung des Reformatprodukts wird bestimmt durch eine Gleichgewichtsumsetzung des Reformerprodukts bei konstanter Temperatur und Druck;
- b) der Dampf-Methanreformer arbeitet bei einer Temperatur von 850°C und einem Druck von 25 Atmosphären;
- c) der Zuführstrom in dem Reformer enthält 25 Mol/min von CH_4 und 75 Mol/min von H_2O ;

- d) ein zusätzlicher Zuführstrom von 60 Mol/h für CO_2 wird dem Reformer oder dem sorptionsverbesserten Reaktor zugesetzt, wenn der Fall der CO_2 Zuführung betrachtet wird (Figuren 5, 8);
- e) der CO-VSA-Prozess produziert im wesentlichen reines CO-Produkt (99,5 %) bei einer 85 %-igen Kohlenmonoxid-Wiedergewinnung;
- f) der H2-PSA-Prozess produziert im wesentlichen reines H2-Produkt (99,9 %) bei einer 85 %-igen Wasserstoff-Rückgewinnung;
- g) die Umsetzung von CO_2 zu CO in dem sorptionsverbesserten Reaktorprozess ist 80 % (d.h., 80 % des CO_2 , welches dem Reaktor zugeführt wird, wird als CO-Produkt aus dem Reaktor entnommen);
- h) der Membran-Abscheider der Figuren 6 und 8 scheidet 30 % des zugeführten Wasserstoffs, 67 % des zugeführten Kohlendioxids und 97 % des zugeführten Kohlenmonoxids und Methan ab, wobei der Parameter der Abscheidung definiert wird als Verhältnis der Menge einer spezifischen Komponente in dem Reformat- (oder Hochdruck) Strom, der die Membran-Einheit verlässt, zu der Menge der Komponente in dem Zuführstrom an die Membran-Einheit; und
- i) die Umwandlung von Kohlenmonoxid in den Umsetzreaktoren ist 80 %.

BEISPIEL 1

Integration des CO-SER-Verfahrens mit CO-Produktionsverfahren

Die Tabelle 3 enthält Massengleichgewichtswerte für einige der Verfahren zum Produzieren von Kohlenmonoxid, wie beschrieben in den Figuren 5, 6 und 8. Die Tabelle zeigt die gesamten Mole von Kohlenmonoxid, welches als Produkt produziert wird, die Zahl der Mole von Kohlenmonoxid, die pro Mol frischer Methanzuführung in den SMR-Reaktor (CO/CH_4) produziert werden und die gesamten Mole allen Komponenten, die dem SMR-Reaktor zugeführt werden (die proportional der Zahl der Rohre ist, die in dem Reformer benötigt werden, und der Heizleistung des Reformers).

TABELLE 3 *

**VERGLEICH DER LEISTUNGSFÄHIGKEIT VON INTEGRIERTEN
SERP-SMR VERFAHRENSSCHEMAS FÜR DIE
PRODUKTION VON CO**

		Netto-Menge von CO Produkt (Mol)	Gesamt-Menge von Zuführung zur SMR (Mol)	(CO/CH ₄)
FIG. 5:	SMR + CO-VSA	10,3	100,0	0,41
FIG. 5:	SMR + CO-VSA mit einge- führtem CO ₂ als SMR Zufüh- rung	31,9	160,0	1,28
FIG. 6	SMR + CO-VSA mit wie- deraufbereitetem CO ₂ /CH ₄ aus CO-VSA Abgas als SMR Zuführung	20,0	153,3	0,80
FIG. 8	SMR + SERP + CO-VSA	15,7	100,0	0,63
FIG. 8	SMR + SERP + CO-VSA mit eingeführtem CO ₂ als SERP Zuführung	46,2	100,0	1,85
FIG. 8	SMR + SERP + CO-VSA mit wiederaufbereitetem CO ₂ /CH ₄ aus CO-VSA Abgas als SMR Zuführung	22,8	154,4	0,91

* Zuführung zur SMR: 25 Mol CH₄ + 75 Mol H₂O (Ausgangsfall)

Die Daten für das System des Ausgangsfalls, bestehend aus einem Dampf-Methan-Reformer, gefolgt von einer Trennung von Kohlenmonoxid durch eine CO-VSA-Einheit (Figur 5) zeigen, dass 10,3 Mol/min von CO pro 100 Mol/min der Zuführung an den Reformer produziert werden kann, und das CO/CH₄-Verhältnis 0,41 ist. Das Verfahren der Anmelderin, bestehend aus Dampf-Methan-Reformierung, sorptionsverbesserter Reaktion von CO₂ und H₂ zu CO, und Trennung von Kohlenmonoxid durch eine CO-VSA-

Einheit (eine Ausführungsform von Anspruch 1, dargestellt in Figur 8) erreicht eine Produktion von 15,7 Mol/min von CO pro 100 Mol/min von Zuführung an den Reformer und das CO/CH₄-Verhältnis ist 0,63. Somit erzielt die Aufnahme eines SER-Zyklus in einen SMR-Prozess einen unerwarteten 52 %-igen Anstieg in der CO-Produktion gegenüber Verfahren des Standes der Technik bei derselben Zuführungsrate zu dem SMR.

Ein Fachmann für die Dampf-Methan-Reformierung würde erkennen, dass die CO-Produktion gesteigert werden kann durch das Zuführen von Kohlendioxid zu der Zuführung des Dampf-Methan-Reformer. Werte für das System, bestehend aus einem Dampf-Methan-Reformers mit einer zusätzlich eingeführten CO₂-Zuführung, gefolgt von der Trennung von Kohlenmonoxid durch eine CO-VSA-Einheit (Figur 5) zeigt, dass 31,9 Mol/min von CO pro 160 Mol/min Zuführung zu dem Reformer (100 Mol/min Methan-Dampfmischung plus 60 Mol/min Kohlendioxid) hergestellt werden kann, und das CO/CH₄-Verhältnis 1,28 ist. Das neue Verfahren des Patentinhabers, bestehend aus einer Dampf-Methan-Reformierung, einer sorptionsverbesserten Reaktion einer Mischung, bestehend aus dem getrockneten Reformatstrom plus einer Zuführung von reinem Kohlendioxid um CO₂ und H₂ zu CO umzuwandeln, und Trennung von Kohlenmonoxid durch eine CO-VSA-Einheit (eine Ausführungsform von Anspruch 5, dargestellt in Figur 8), erreicht eine Produktion von 46,2 Mol/min Kohlenmonoxid pro 100 Mol/min Zuführung zu dem Reformer, und das CO/CH₄-Verhältnis ist 1,85. Somit erbringt eine zusätzliche Aufnahme des SER-Verfahrens in bestehende Verfahren eine wesentliche, 45 %-ige Zunahme der CO-Produktion gegenüber Verfahren aus dem Stand der Technik bei einer Dampf-Methan-Reformerzuführungsrate, welche nur 62 % der Zuführungsrate eines Verfahrens des Standes der Technik ist. In anderen Worten, für eine gegebene gesamte Reformerzuführerate (Methan plus Dampf plus Kohlendioxid) kann die Produktion von CO um 132 % verbessert werden durch die Verwendung des von der Anmelderin beanspruchten Verfahrens. Das Verfahren der Anmelderin produziert 4,48 mal mehr CO, bei derselben Reformerzuführerate, als der Ausgangsfall, bestehend aus einem Dampf-Methan-Reformer, gefolgt von der Trennung von Kohlenmonoxid durch eine CO-VSA-Einheit (Figur 5).

Wenn ein Einführungsstrom von Kohlendioxid nicht verfügbar ist, würde ein Fachmann in der Dampf-Methan-Reformierung erkennen, dass ein Kohlendioxid angereicherter Strom aus dem Trennungssystem erhalten werden könnte. Die CO Produktionsrate des Verfahrens könnte dann gesteigert werden durch ein Recycling dieses Stroms zu der Zuführung des Dampf-Methan-Reformers. Werte für das System bestehend aus einem Dampf-Methan-Reformer mit einer zusätzlichen Zuführung von CO₂-angereicherten Recyclingstrom, gefolgt von der Trennung von Kohlenmonoxid durch eine CO-VSA-Einheit und die Bildung des CO₂-angereicherten Recyclingstroms aus dem CO-entzogenen Strom von dem CO-VSA-Abgasstrom (Figur 6) zeigt, dass 20,0 Mol/min CO pro 153,3 Mol/min Zuführung zu dem Reformer (100 Mol/min Methan-Dampf-Mischung plus 53,3 Mol/min CO₂-angereicherter Strom) produziert werden kann, und das CO/CH₄-Verhältnis 0,80 ist.

Das von der Anmelderin beanspruchte Verfahren, bestehend aus einem Dampf-Methan-Reformer mit einer zusätzlichen Zuführung von CO₂-angereicherten Recyclingstroms, gefolgt von der Durchführung eines SER-Zyklus, um CO₂ und Wasserstoff in dem getrockneten Reformat umzusetzen zu CO, der Trennung von CO durch eine CO-VSA-Einheit und der Bildung des CO₂-angereicherten Recyclingstroms aus dem CO-entzogenen Strom von dem CO-VSA-Abgasstrom (eine Ausführungsform von Anspruch 4, dargestellt in Figur 8) erzielt einen Produktion von 22,8 Mol/min Kohlenmonoxid pro 100 Mol/min Zuführung zu dem Reformer, und das CO CH₄-Verhältnis ist 0,91. Somit erzielt der Zusatz des SER-Verfahrens zu dem bestehenden Verfahren eine signifikante 14 %-ige Zunahme der CO-Produktion gegenüber dem aus der Technik bekannten Verfahren bei einer Dampf-Methan-Reformerzuführrate, welche nur 65 % der Zuführrate des aus der Technik bekannten Verfahrens beträgt. In anderen Worten, für eine gegebene gesamte Reformerzuführrate (Methan plus Dampf plus dem Kohlendioxid angereicherten Recyclingstrom) kann die Produktion von CO um 75 % verbessert werden durch die Verwendung des beanspruchten Verfahrens. Das von der Anmelderin beanspruchte Verfahren erzeugt 2,21 mal mehr CO bei nur einer um 54 % höheren Reformerzuführrate als der Ausgangsfall, bestehend aus einem Dampf-Methan-Reformer, gefolgt von der Trennung von Kohlenmonoxid durch eine CO-VSA-Einheit (Figur 5).

BEISPIEL 2**Integration des CO-SER-Verfahrens mit H₂****Produktionsverfahren**

Tabelle 4 enthält Massengleichgewichtswerte für einige der Verfahrensschemata zur Herstellung von Wasserstoff (Figur 1) und kleinerer Mengen des Nebenprodukts Kohlenmonoxid (Figuren 7 und 9). Die Tabelle gibt die gesamten Mole von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an, die als Produkt hergestellt werden.

TABELLE 4 *

**VERGLEICH DER LEISTUNGSFÄHIGKEIT VON INTEGRIERTEN
SERP-SMR-VERFAHRENSCHEMATA ZUR GLEICHZEITIGEN
HERSTELLUNG VON CO UND H₂**

		Netto-Menge des H ₂ -Produkts (Mol)	Netto-Menge des CO-Produkts (Mol)
FIG. 1:	SMR + H ₂ - PSA	66,0	0
FIG. 2:	SMR + H ₂ - PSA + CO - VSA	65,2	1,03
FIG. 9:	SMR + H ₂ - PSA + SERP + CO-VSA	65,0	1,56

* Zuführung zur SMR: 25 Mol CH₄ + 75 Mol H₂O (Ausgangsfall)

Werte für das Verfahren des Ausgangsfalls, bestehend aus einem Dampf-Methan-Reformer, gefolgt von der Trennung von Wasserstoff von einer H₂-PSA-Einheit (Figur 1) zeigt, dass 66,0 Mol/min H₂ pro 100 Mol/min Zuführung zu dem Reformer produziert werden kann. Ein Fachmann der Dampf-Methan-Reformierung würde erkennen, dass kleine Mengen des Nebenprodukts Kohlenmonoxid produziert werden könnten

durch das Entnehmen einer Portion des Reformgases (bezeichnet als Seitenstrom), der Kühlung auf Raumtemperatur und dann der Trennung von Kohlenmonoxid durch einen geeigneten Abscheider.

Das CO-abgereicherte Abgas von dem Abscheider könnte dann wiederverwertet werden in einer H₂-PSA-Einheit zur teilweisen Gewinnung des verbleibenden Wasserstoffs. Figur 7 zeigt eine spezifische Ausführungsform dieses Verfahrens. Wenn 10 % des Stroms, der den Kondenser 114 verlässt, durch das CO-VSA-Verfahren als Seitenstrom (über Leitung 118) geleitet wird, wird ein Produktstrom von 1,03 Mol/min CO₂ gebildet, während der Wasserstoffproduktstrom abnimmt auf 65,2 Mol/min (1,2 % niedriger als der Ausgangsfall) pro 100 Mol/min Zuführung an den Reformer. Das von der Anmelderin beanspruchte Verfahren, bestehend aus der Dampf-Methan-Reformierung, Aufteilen des Reformats in zwei Ströme (von denen einer der Seitenstrom ist), Entziehen von Wasser aus den Seitenströmen, um einen getrockneten Reformatstrom zu bilden, Reagieren dieses Stroms in einem sorptionsverbesserten Reaktionsverfahrens, um CO₂ und H₂ umzuwandeln zu CO, Gewinnung des Kohlenmonoxid in diesem Strom mit einer CO-VSA-Einheit und letztendlich Recycling des Abgases von der CO-VSA-Einheit an die H₂-PSA-Einheit, um teilweise den verbleibenden Wasserstoff zu erhalten (eine Ausführungsform von Anspruch 12, dargestellt in Figur 9) erzielt eine Produktion von 1,56 Mol/min Kohlenmonoxid und 65,0 Mol/min Wasserstoff (1,5 % niedriger als der Ausgangsfall) pro 100 Mol/min Zuführung zu dem Reformer (unter Annahme eines Seitenstroms, bestehend aus 10 % des Reformatstroms, der den Kondenser 606 verlässt). So mit erzielt der Zusatz des SER-Verfahrens zu dem bestehenden Verfahren eine 51 %-ige Zunahme in der CO-Produktion gegenüber dem in der Technik bekannten Verfahren bei einer gleichen Seitenstrom-Flussrate, während nur eine minimale Abnahme (< 2 %) in der Wasserstoffproduktionsrate hervorgerufen wird.

Indem somit die vorliegende Erfindung beschrieben wurde, wird nun das, was als angemessen für ein Patent betrachtet wird, in den folgenden Ansprüchen dargelegt.

EP 96 105 632.2 / 0 737 647

696 04 438.2-08

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Kohlenmonoxid, das die Schritte umfasst:
 - a) Reagieren eines Einsatzprodukts, welches Methan und Wasser umfasst in der Anwesenheit eines Dampf-Methan reformierenden Katalysators, bei einer Temperatur im Bereich von 700°C bis 1000°C und einem Druck im Bereich von 2 bis 50 Atmosphären, um ein Reformat zu bilden, welches Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und nichtreagiertes Einsatzprodukt enthält;
 - b) Entziehen von Wasser aus dem Reformat, um ein wasserabgereichertes Reformat zu bilden, und Aufheizen des wasserabgereicherten Reformats auf eine Temperatur im Bereich von 200° bis 500°C, um ein aufgeheiztes, wasserabgereichertes Reformat zu bilden;
 - c) Einführen des aufgeheizten, wasserabgereicherten Reformats in eine Mehrzahl von Reaktoren, die in einer vorbestimmten zeitlichen Sequenz betrieben werden und gemäß den folgenden Schritten, die in einem Zyklus innerhalb jedes Reaktors ausgeführt werden:
 - (1) Reagieren des aufgeheizten, wasserabgereicherten Reformats bei einem ersten Druck in einem ersten Reaktor, der eine Beimengung eines Wasseradsorbenten und einen Wasser-Gas-Shiftkatalysator enthält, unter Reaktionsbedingungen, die ausreichen, um Kohlendioxid und Wasserstoff zu Kohlenmonoxid umzuwandeln und Wasser auf dem Adsorbenten zu adsorbieren, und Entziehen eines CO-angereicherten Stroms;
 - (2) Druckabbau des ersten Reaktors im Gegenstrom auf einen zweiten Druck durch Entziehen einer Mischung, die nichtreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser enthält;
 - (3) Spülen des ersten Reaktors im Gegenstrom bei dem zweiten Druck mit einer

20.12.90

schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit in Bezug auf den Adsorbenten, um Wasser vom Adsorbenten zu desorbieren, und Entziehen eines Gemisches, das nichtreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser enthält;

- (4) Spülen des ersten Reaktors im Gegenstrom bei dem zweiten Druck mit einer CO-angereicherten Spülflüssigkeit, die keinen Wasserstoff und kein Kohlendioxid enthält, um die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit zu desorbieren, und Entziehen einer Mischung, die die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, Kohlenmonoxid und Wasser enthält; und
- (5) Druckaufbau des ersten Reaktors im Gegenstrom vom zweiten Druck auf den ersten Druck mit der CO-angereicherten Spülflüssigkeit bevor ein anderer Verfahrenszyklus innerhalb des ersten Reaktors begonnen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zusätzlich umfassend:
 - d) Teilen des CO-angereicherten Stroms von Schritt c (1), um einen Strom, der CO enthält, und einen CO-abgereicherten Strom zu bilden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 zusätzlich umfassend den folgenden Schritt, der zwischen Schritt c(1) und Schritt c(2) durchgeführt wird: Spülen des ersten Reaktors im Gegenstrom bei dem ersten Druck mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit und Entziehen einer Mischung die nichtreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 2 zusätzlich umfassend die Teilung des CO-abgereicherten Stroms von Schritt (d), um einen Wasserstoff-angereicherten Abgasstrom und einen Wasserstoff-abgereicherten, Kohlendioxid angereicherten Wiederaufbereitungsstrom zu bilden, und Recycling wenigstens eines Teils des Wiederaufbereitungsstroms, zum Gebrauch als Einsatzprodukt in Schritt (a).
5. Verfahren nach Anspruch 1 zusätzlich umfassend:
 - d) Einführung einer Kohlendioxidquelle in den aufgeheizten, wasserabgereicherten

Reformatstrom bevor Schritt (c) durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Beimengung des Adsorbenten und des Katalysators 5% bis 95% an Gewicht des Adsorbenten und 95% bis 5% an Gewicht des Katalysators enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1 Schritt c, bei dem der erste Druck im Bereich von 2 Atmosphären bis 50 Atmosphären und der zweite Druck im Bereich von 0,05 bis 2 Atmosphären liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der in Schritt c genannte Adsorbent ausgewählt wird aus der Gruppe, die Zeoliten, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid-Gel enthält, und die schwachadsorbierende Spülflüssigkeit ausgewählt wird aus der Gruppe, die Methan, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxid enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Einsatzprodukt Wasser und Methan in einem stöchiometrischen Verhältnis von Wasser zu Methan im Bereich von 1.5 bis 30 enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Dampf-Methan reformierende Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe, die Nickel-Aluminiumoxid, Nickel-Magnesium Aluminiumoxid und Edelmetallkatalysatoren umfasst.
11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Wasser-Gas-Shiftkatalysator ausgewählt wird aus der Gruppe, die einen Eisen-Chrom Hochtemperatur-Shiftkatalysator, einen Kupfer/Zink Oxid Niedertemperatur-Shiftkatalysator und einen Kupfer/Zink Oxid Mitteltemperatur-Shiftkatalysator enthält.
12. Verfahren zum Herstellen von Kohlenmonoxid, das die Schritte umfasst:
 - a) Reagieren eines Einsatzprodukts, welches Methan und Wasser umfasst in der

Anwesenheit eines Dampf-Methan reformierenden Katalysators, bei einer Temperatur im Bereich von 700°C bis 1000°C und einem Druck im Bereich von 2 bis 50 Atmosphären, um ein Reformat zu bilden, welches Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und nichtreagiertes Einsatzprodukt enthält;

- b) Kühlen des Reformats auf eine Temperatur im Bereich von 200°C bis 500°C um ein gekühltes Reformat zu bilden, und Aufteilen des gekühlten Reformats in einen ersten Strom und einen zweiten Strom;
- c) Kontaktieren des ersten Stroms mit einem Wasser-Gas-Shiftkatalysator unter Reaktionsbedingungen, die ausreichen, einen Wasserstoff-angereicherten ersten Strom zu bilden, Kühlen des Wasserstoff-angereicherten ersten Stroms, um einen gekühlten, Wasserstoff-angereicherten ersten Strom zu bilden, und Aufteilen des gekühlten, Wasserstoff-angereicherten ersten Stroms, um einen Wasserstoffproduktstrom und einen Wasserstoff-abgereicherten Strom zu bilden;
- d) Entziehen von Wasser aus dem zweiten Strom, um einen wasserabgereicherten zweiten Strom zu bilden, und Aufheizen des wasserabgereicherten zweiten Stroms auf eine Temperatur im Bereich von 200°C bis 500°C, um einen aufgeheizten, wasserabgereicherten zweiten Strom zu bilden;
- e) Einführen des aufgeheizten, wasserabgereicherten zweiten Stroms in eine Mehrzahl von Reaktoren, die in einer vorbestimmten zeitlichen Sequenz betrieben werden und gemäß den folgenden Schritten, die in einem Zyklus innerhalb jedes Reaktors ausgeführt werden:
 - (1) Reagieren des aufgeheizten, wasserabgereicherten zweiten Stroms bei einem ersten Druck in einem ersten Reaktor, der eine Beimengung eines Wasseradsorbenten und einen Wasser-Gas-Shiftkatalysator enthält, unter Reaktionsbedingungen, die ausreichen, um Kohlendioxid und Wasserstoff zu Kohlenmonoxid umzuwandeln und Wasser auf dem Adsorbenten zu adsorbieren, und Entziehen eines CO-angereicherten Stroms;
 - (2) Druckabbau des ersten Reaktors im Gegenstrom auf einen zweiten Druck durch Entziehen einer Mischung, die nichtreagiertes Einsatzprodukt,

Kohlenmonoxid und Wasser enthält;

- (3) Spülen des ersten Reaktors im Gegenstrom bei dem zweiten Druck mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit in Bezug auf den Adsorbenten, um Wasser vom Adsorbenten zu desorbieren, und Entziehen eines Gemisches, das nichtreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser enthält;
- (4) Spülen des ersten Reaktors im Gegenstrom bei dem zweiten Druck mit einer CO-angereicherten Spülflüssigkeit, die keinen Wasserstoff und kein Kohlendioxid enthält, um die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit zu desorbieren, und Entziehen einer Mischung, die die schwach adsorbierende Spülflüssigkeit, Kohlenmonoxid und Wasser enthält; und
- (5) Druckaufbau des ersten Reaktors im Gegenstrom vom zweiten Druck auf den ersten Druck mit der CO-angereicherten Spülflüssigkeit bevor ein anderer Verfahrenszyklus innerhalb des ersten Reaktors begonnen wird; und

f) Teilen des CO-angereicherten Stroms von Schritt c (1), um einen Strom der CO enthält und einen CO-abgereicherten Strom zu bilden, Komprimierung des CO-abgereicherten Stroms und Kombination des komprimierten, CO-abgereicherten Stroms mit dem gekühlten, Wasserstoff-angereicherten ersten Strom aus Schritt c vor dem Teilen des gekühlten, Wasserstoff-angereicherten ersten Stroms, um einen Wasserstoffproduktstrom und einen Wasserstoff-abgereicherten Strom zu bilden.

13. Verfahren nach Anspruch 12 zusätzlich umfassend den folgenden Schritt, der zwischen Schritt e(1) und Schritt e(2) durchgeführt wird: Spülen des ersten Reaktors im Gegenstrom bei dem ersten Druck mit einer schwach adsorbierenden Spülflüssigkeit, und Entziehen einer Mischung die nichtreagiertes Einsatzprodukt, Kohlenmonoxid und Wasser enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Beimengung des Adsorbenten und des Katalysators 5% bis 95% an Gewicht des Adsorbenten und 95% bis 5% an Gewicht des Katalysators entfällt.

15. Verfahren nach Anspruch 12 Schritt e, bei dem der erste Druck im Bereich von 2 Atmosphären bis 50 Atmosphären und der zweite Druck im Bereich von 0.05 bis 2 Atmosphären liegt.
16. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem der in Schritt e genannte Adsorbent ausgewählt wird aus der Gruppe, die Zeoliten, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid-Gel enthält, und die schwachadsorbierende Spülflüssigkeit ausgewählt wird aus der Gruppe, die Methan, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxid enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das Einsatzprodukt Wasser und Methan in einem stöchiometrischen Verhältnis von Wasser zu Methan im Bereich von 1.5 bis 30 enthält.
18. Verfahren aus Anspruch 12, bei dem der Dampf-Methan reformierende Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe, die Nickel-Aluminiumoxid, Nickel-Magnesium Aluminiumoxid und Edelmetallkatalysatoren umfasst.
19. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem der Wasser-Gas-Shiftkatalysator ausgewählt wird aus der Gruppe, die einen Eisen-Chrom Hochtemperatur-Shiftkatalysator, einen Kupfer/Zink Oxid Niedertemperatur-Shiftkatalysator und einen Kupfer/Zink Oxid Mitteltemperatur-Shiftkatalysator enthält.

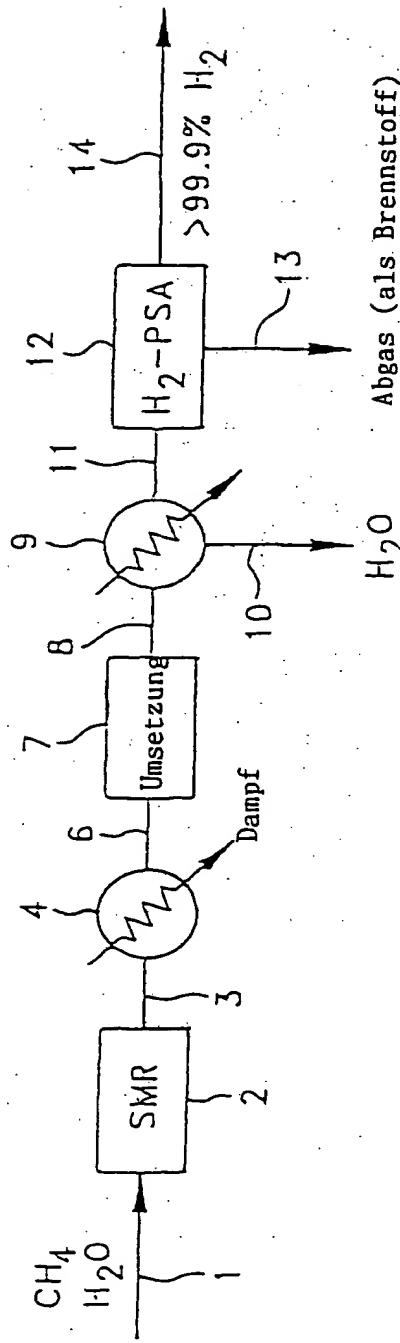


FIG. 1

(Stand der Technik)

29.12.00

54

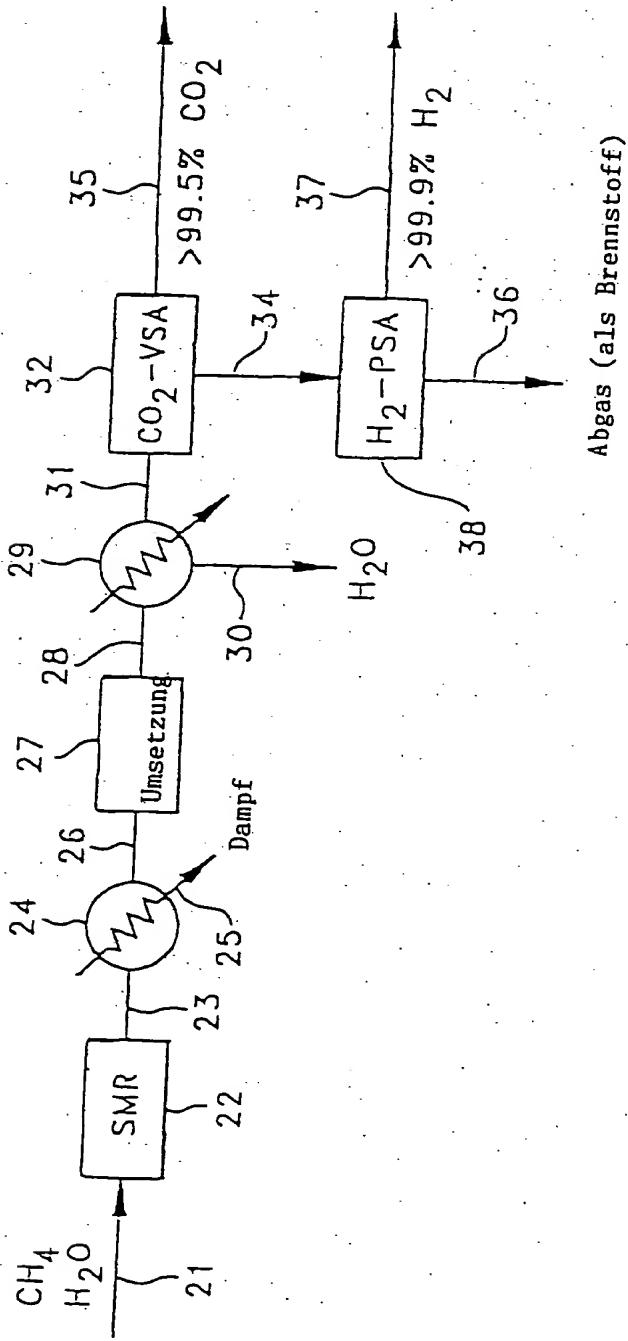


FIG. 2

(Stand der Technik)

29.12.00

59

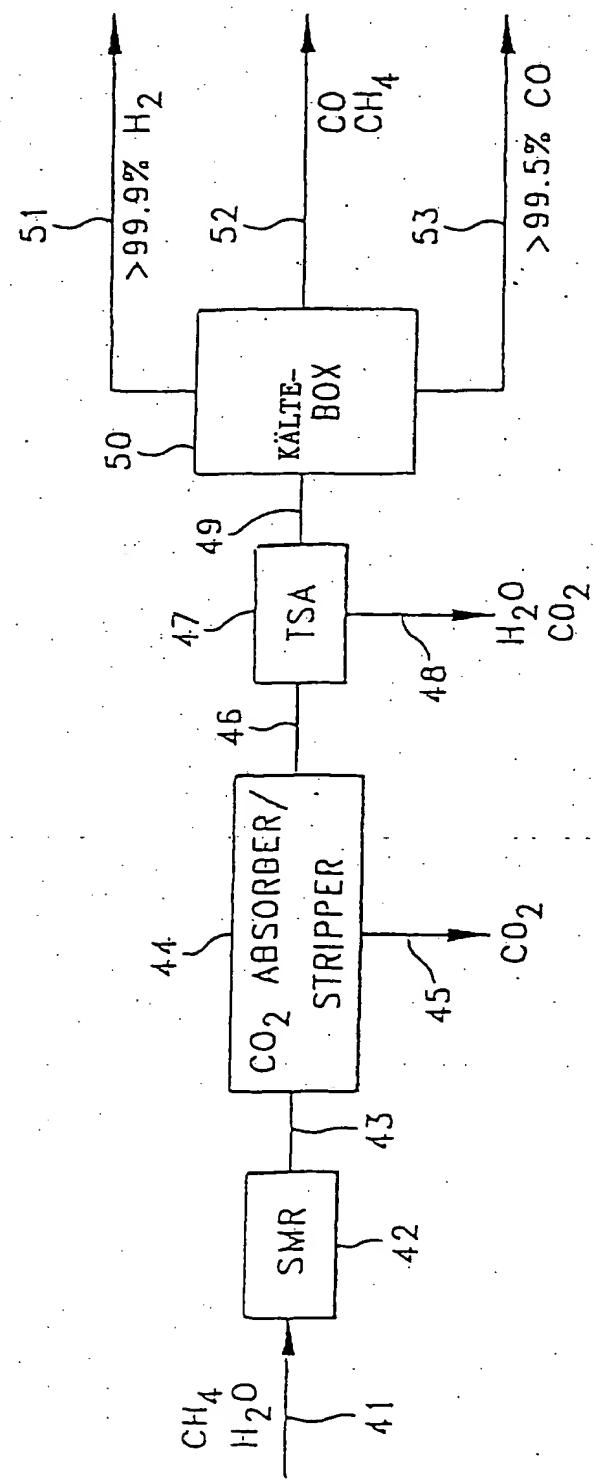


FIG. 3

(Stand der Technik)

56 12.90

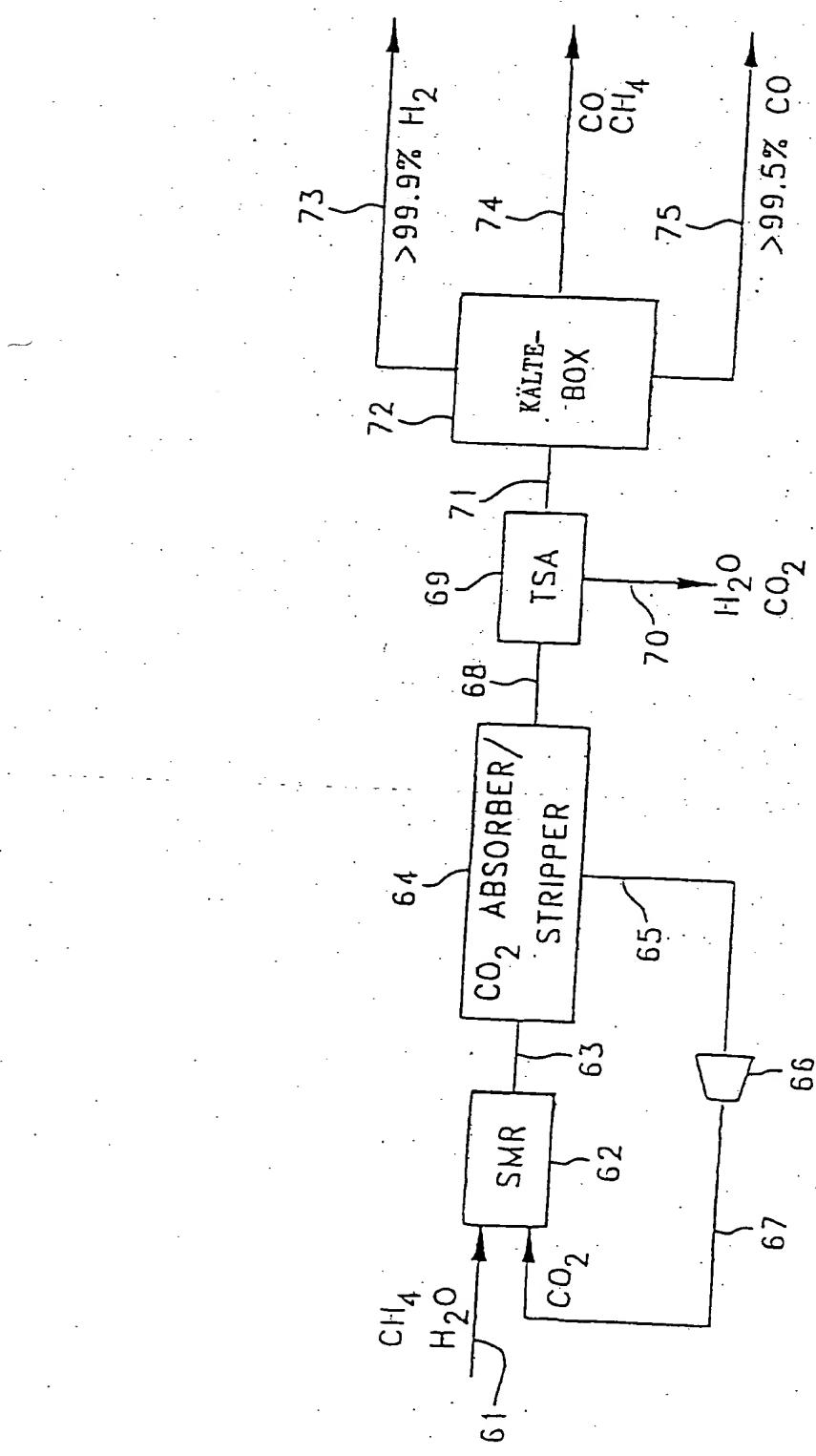


FIG. 4

(Stand der Technik)

29.12.00

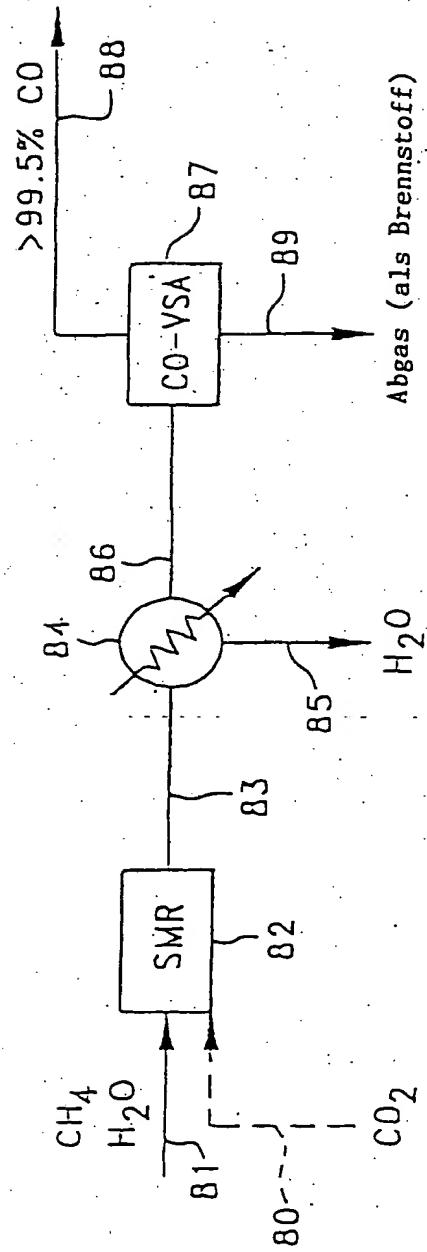


FIG. 5
(Stand der Technik)

58 29.12.99

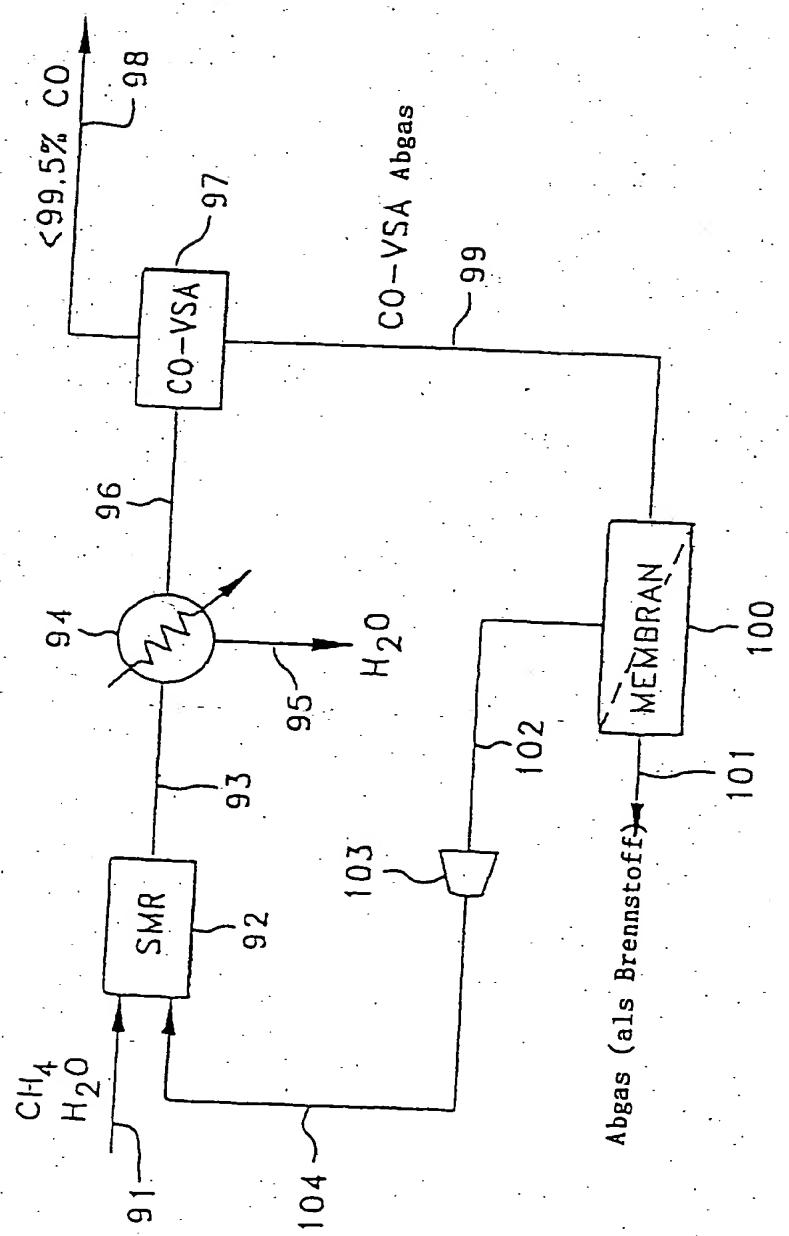


FIG. 6

(Stand der Technik)

59 39-12-963

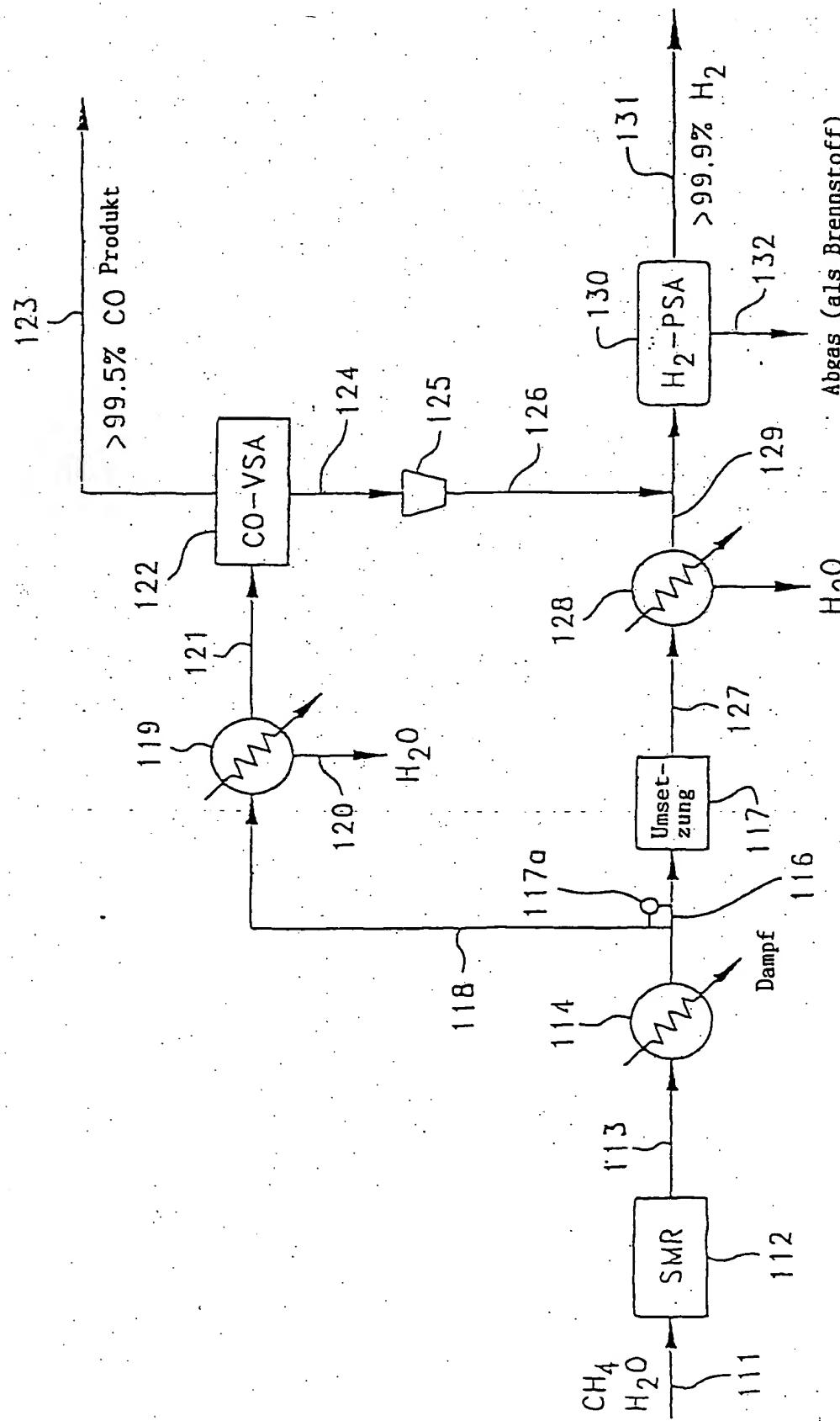


FIG. 7.

(Stand der Technik)

60 29.12.96

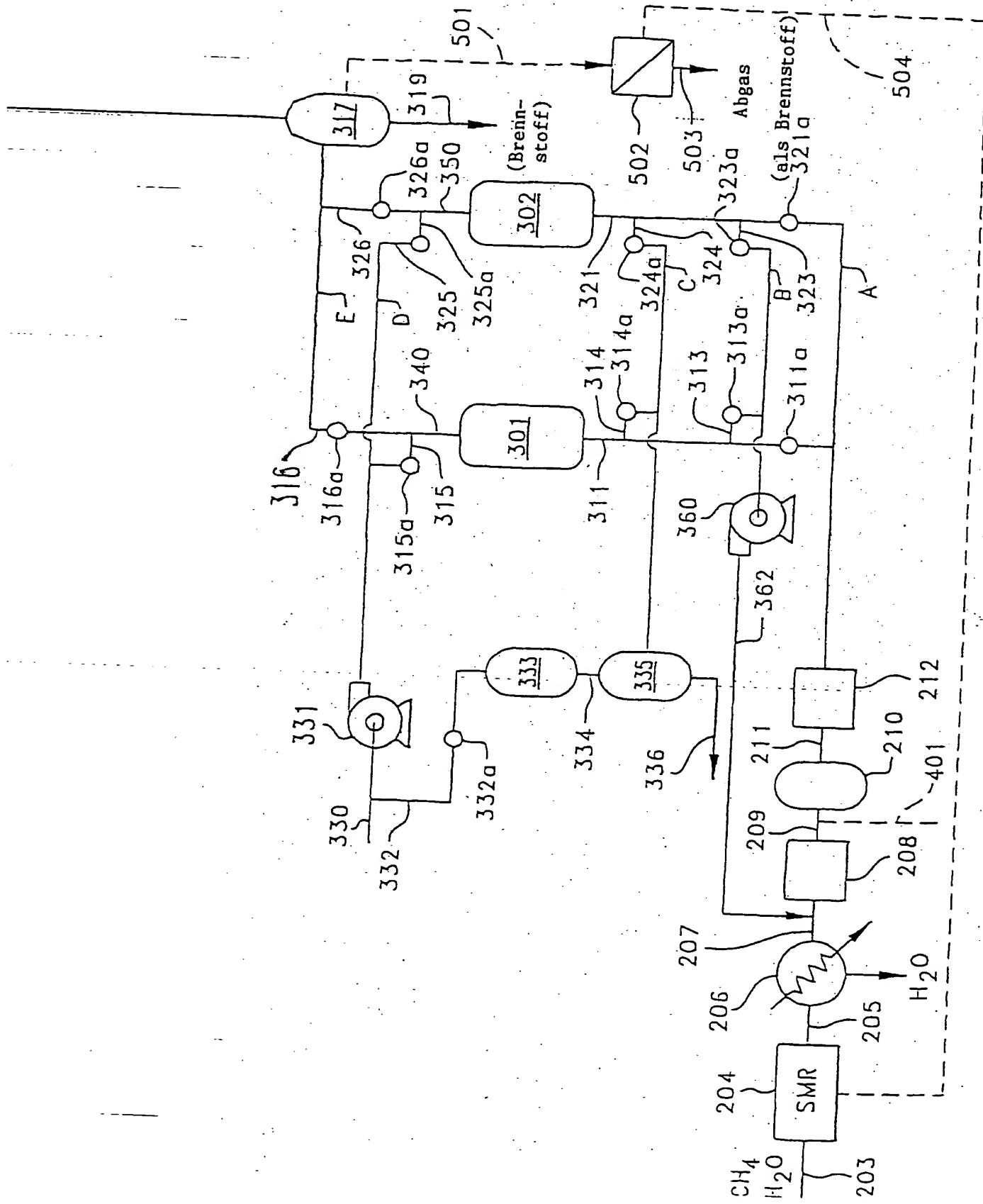


FIG. 8

61 10-99

